

ALEXANDRE MIKOWSKI

**PROPRIEDADES NANOMECÂNICAS E PROCESSOS DE
FRATURA DE MATERIAIS LAMELARES**

Tese apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Doutor, pelo
Curso de Pós-Graduação em Física –
Área de Superfícies, Interfaces e Filmes
Finos, do Setor de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício
Lepienski.

CURITIBA

2008

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**



PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa Tese de mestrado da estudante **Alexandre Mikowski** são de parecer favorável e consideram aprovada a redação final da Defesa de Tese cujo título é *Propriedades Nanomecânicas e Processos de Fratura de Materiais Lamelares*.

Curitiba, 27 de fevereiro de 2008.

Banca Examinadora

Assinatura

Prof. CARLOS M. LEPIENSKI
(Orientador/Presidente) (UFPR)

Prof. IVO A. HUMMELGEN
(UFPR)

Prof. DANTE H. MOSCA JR
(UFPR)

Prof. VLADIMIR J. TRVA-AIROLDI
(INPE)

Prof. FRANCISCO DAS C. MARQUES
(INICAMP)

Dedico este trabalho à minha esposa Susana

Pela compreensão que teve nos momentos de
minha ausência, pelo apoio, amor e carinho que
sempre me dedica.

AGRADECIMENTOS

- Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski.

Pela sua incontestável dedicação na condição de orientador, para o desenvolvimento deste trabalho. Você foi mais que profissional, foi amigo compreensivo nos momentos mais difíceis desta caminhada.

- Ao Prof. Dr. Paulo César Soares Júnior e Dr. Milton Domingos Michél.

Pelo incentivo constante e a permanente troca de idéias sobre os mais variados temas, inclusive deste trabalho. Pela colaboração na obtenção de imagens de microscopia eletrônica de varredura. E ainda, pelas inestimáveis amizades.

- Ao Prof. Dr. Fernando Wypych.

Pela colaboração efetuada neste trabalho, com discussões relacionadas ao assunto de materiais lamelares, por disponibilizar amostras de ‘macro-cristais’ de caulinita e de cianita, tratamentos térmicos, medidas de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho.

- Aos Professores: Dr. Francisco C. Serbena, Dr. Carlos E. Foerster, Dr^a. Neide K. Kuromoto, Dr^a. Fabiana C. Nascimento e Antônio A. S. Marangon.

Pelas colaborações efetuadas neste trabalho.

- Ao Prof. Dr. Moisés Meza Pariona e Felipe Bertelli.

Pelas colaborações e discussões efetuadas na parte de simulações numéricas por método de elementos finitos e por disponibilizarem o uso do programa comercial ANSYS 11.0.

- Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto.

Por disponibilizar a infraestrutura laboratorial para efetuar tratamento térmico nos ‘macro-cristais’ de caulinita.

- Ao Departamento de Física da UFPR.

Pela infra-estrutura oferecida: Laboratórios de Propriedades Nanomecânicas e Microscopia de Força Atômica e Oficina Mecânica.

- Aos demais Professores, Coordenadores, Funcionários e Colegas do Curso de Pós-Graduação em Física e do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas.

Pelo companheirismo.

- A CAPES.

Pelo suporte financeiro deste trabalho, concedendo-me uma bolsa de estudos.

- Ao CNPq.

Pelo suporte financeiro deste trabalho, onde foram adquiridos uma amostra da grafite (HOPG), um microcomputador e o programa comercial ANSYS 10.0.

- Aos meus pais Osvaldo e Geanine.

Pelo apoio e carinho que sempre me dedicaram nas minhas conquistas pessoais e profissionais.

- A Deus e a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado.

“Se for sólido, a gente espeta”.

Lema do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas

Carlos Maurício Lepienski

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original”.*

Albert Einstein

SUMÁRIO

RESUMO.....	xx
ABSTRACT	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS.....	2
1.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS LAMELARES.....	3
1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE	5
2. REVISÃO DE LITERATURA: CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	7
2.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	7
2.1.1 Dureza	7
2.1.1.1 Métodos convencionais: ensaio de risco.....	9
2.1.1.2 Métodos convencionais: macrodureza.....	9
2.1.1.3 Métodos convencionais: microdureza.....	9
2.1.1.4 Indentação Instrumentada.....	11
2.1.2 Módulo de elasticidade.....	15
2.1.3 Tenacidade à fratura	16
2.2. PROCESSOS DE FRATURA GERADOS POR INDENTAÇÃO	18
2.2.1 Fratura	18
2.2.1.1 Fratura frágil.....	19
2.2.1.2 Fratura semi-frágil.....	19
2.2.1.3 Fratura dúctil	20
2.2.2 Tipos de trincas e sua morfologia durante ensaios de penetração.....	20
2.2.3 Modos de propagação da trinca.....	21
2.2.4 Nucleação de trincas	22
2.3. ESTATÍSTICA DE WEIBULL.....	24
2.4. MATERIAIS LAMELARES	26
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	28
3.1. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	28
3.1.1 Indentação instrumentada.....	28
3.1.2 Calibração das pontas.....	29
3.1.3 Fraturas induzidas por indentação instrumentada	31
3.1.4 Fraturas induzidas por microdureza Vickers.....	32
3.2. MICROSCOPIA.....	33

3.2.1 Microscopia óptica.....	33
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	34
3.2.3 Microscopia de força atômica.....	34
3.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	36
3.3.1 Difração de raios - X.....	36
3.3.2 Espectroscopia de infravermelho.....	36
4. PROPRIEDADES MECÂNICAS E PROCESSOS DE FRATURA DA GRAFITE.....	37
4.1. INTRODUÇÃO.....	37
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.3.1 Caracterização mecânica obtida com diferentes pontas.....	43
4.3.2 Eventos de fratura na curva P vs. h obtidos com diferentes pontas.....	45
4.3.3 Trabalho de indentação com diferentes pontas.....	50
4.3.4 Análise fractográfica dos testes com ponta piramidal e plana.....	52
4.3.5 Limitações nas medidas de dureza e módulo de elasticidade.....	59
4.4. CONCLUSÕES.....	65
5. PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURAIS DE 'MACRO-CRISTAIS' DE CAULINITA.....	67
5.1. INTRODUÇÃO.....	67
5.1.1 Propriedades estruturais e aplicações industriais dos minerais do grupo da caulinita.....	68
5.1.2 'Macro-cristais' de caulinita.....	70
5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	71
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.3.1 Caracterização mecânica dos 'macro-cristais' de caulinita.....	71
5.3.2 Limitações na determinação do módulo de elasticidade.....	74
5.3.3 Influência de tratamento térmico nas propriedades mecânicas.....	79
5.4. CONCLUSÕES.....	86
6. LIMIAR DE TRINCAS GERADAS POR INDENTAÇÃO VICKERS EM MATERIAIS FRÁGEIS.....	88
6.1. INTRODUÇÃO.....	88
6.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	90
6.3. METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	91
6.3.1 Estatística descritiva.....	91
6.3.2 Estimadores da probabilidade.....	91
6.3.3 Estatística de Weibull.....	92
6.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	92
6.4.1 Análise pela estatística descritiva.....	92

6.4.2 Análise dos estimadores da probabilidade.....	94
6.4.3 Análise pela estatística de Weibull.....	95
6.4.4 Fator de intensidade de tensão para a nucleação de trincas radiais	101
6.5. CONCLUSÕES.....	103
7. PROPRIEDADES MECÂNICAS E PROCESSOS DE FRATURA DA CIANITA.....	104
7.1. INTRODUÇÃO.....	104
7.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	107
7.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	107
7.3.1 Caracterização estrutural e rugosidade.....	107
7.3.2 Caracterização mecânica por ensaio de risco	109
7.3.3 Caracterização mecânica por indentação instrumentada	111
7.3.4 Processos de fratura gerados por indentação no plano (100).....	114
7.3.5 Tenacidade à fratura no plano de perfeita clivagem (100).....	117
7.4. CONCLUSÕES.....	122
8. CONCLUSÕES	123
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
APÊNDICE A - MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS.....	127
A.1. BREVE HISTÓRICO E IMPORTÂNCIA DO MÉTODO.....	127
A.2. ETAPAS BÁSICAS DE IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO.....	128
A.3. PROGRAMAS COMERCIAIS E APLICAÇÕES DO MÉTODO	129
APÊNDICE B - PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS POLÍME-RO-MATERIAL LAMELAR	130
B.1. INTRODUÇÃO	130
B.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	133
B.2.1 Polímero - Álcool polivinílico (PVA).....	133
B.2.2 Material lamelar - Muscovita (mica).....	133
B.2.3 Módulo de elasticidade por indentação instrumentada.....	133
B.3. SIMULAÇÕES NUMÉRICAS	134
B.3.1 Formulação numérica do ensaio mecânico de flexão por quatro pontos... 134	
B.3.2 Verificação do modelo numérico	137
B.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	138
B.4.1 Deflexão máxima e módulo de elasticidade de compósitos.....	138
B.4.2 Distribuição de tensões mecânicas em compósitos	142
B.5. CONCLUSÕES	145

APÊNDICE C - PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA TESE.....	146
<i>C.1. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS.....</i>	<i>146</i>
<i>C.2. ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO</i>	<i>146</i>
<i>C.3. TRABALHO COMPLETO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO</i>	<i>146</i>
<i>C.4. RESUMO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO</i>	<i>146</i>
<i>C.5. RESUMO EXPANDIDO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO.....</i>	<i>147</i>
APÊNDICE D - DEMAIS PUBLICAÇÕES ORIGINADAS	148
<i>D.1. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS.....</i>	<i>148</i>
<i>D.2. TRABALHO COMPLETO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO.....</i>	<i>148</i>
<i>D.3. RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS</i>	<i>148</i>
<i>D.4. RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS...</i>	<i>150</i>
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

RESUMO

Neste trabalho são apresentados estudos de propriedades mecânicas e processos de fratura dos materiais lamelares grafite (HOPG), caulinita ('macro-cristais') e cianita ('pseudo-lamelar'), obtidos pelo emprego de ensaios mecânicos de penetração. Em materiais lamelares o comportamento da penetração é regido pelas fraturas, as quais são extremamente difíceis de serem analisadas nesses materiais quando submetidos a esforços concentrados. O presente trabalho visou avaliar os eventos de fratura, sendo este o único meio de compreender o comportamento mecânico de materiais lamelares. A técnica utilizada para efetuar os processos mecânicos e de fratura foi a indentação instrumentada, com o uso de diferentes geometrias de pontas. A indentação instrumentada em conjunto com técnicas de microscopia é a maneira mais eficiente de estudar esses processos de fratura sob esforços concentrados. Dureza, módulo de elasticidade, coeficiente de restituição elástica, tenacidade à fratura foram calculados e uma análise dos mecanismos de elasticidade, plasticidade e processos de fratura foi realizada. As limitações da técnica de indentação instrumentada para a determinação de propriedades mecânicas em materiais lamelares são discutidas. Os eventos de fratura, detectados na curva de carregamento (P vs. h) da indentação instrumentada, são correlacionados com as respectivas imagens de microscopia eletrônica de varredura das impressões residuais. Os limiares de carga aplicada para nucleação de trincas radiais geradas por ponta Vickers e eventos de fratura na curva (P vs. h) gerados por ponta Berkovich são analisados pela estatística de Weibull. Assim, uma nova metodologia foi obtida para estimar a tenacidade à fratura de materiais que não apresentam trincamento radial. O conceito de dureza para materiais lamelares foi discutido considerando que a penetração é regida pela ocorrência de fraturas.

Palavras-chave: Materiais lamelares; Propriedades Mecânicas; Fratura; Indentação instrumentada.

ABSTRACT

Studies of mechanical properties and fracture processes of the layered materials: graphite (HOPG), kaolinite ('macro-crystals') and kyanite ('pseudo-lamellar'), investigated by indentation tests are presented in this work. In layered materials, the behavior of penetration is governed by fractures, which are extremely difficult to be analyzed in these materials when subjected to concentrated loads. This study aimed to evaluate the fracture events, which is the only way to understand the mechanical behavior of layered materials. The technique used to study the mechanical properties and fracture mechanisms was the instrumented indentation, with the use of indenters with different geometries. The instrumented indentation in conjunction with microscopy techniques is the most effective way to study these fracture processes when subjected to concentrated loads. Hardness, elastic modulus, restitution elastic coefficient, fracture toughness were calculated and an analysis of the mechanisms of elasticity, plasticity and fracture processes was performed. The limitations of the instrumented indentation technique for the determination of mechanical properties of layered materials are discussed. The fracture events, found in the curve of load (P vs. h) of the instrumented indentation, are correlated with their images of scanning electron microscopy of the residual impressions. The thresholds of the applied load to nucleation of radial cracks generated by Vickers tip, and the fracture events in the curve (P vs. h) generated by Berkovich tip, are analyzed by the Weibull statistics. Thus, a new approach was obtained to estimate the fracture toughness of materials that do not have radial cracking. The conceptual meaning of hardness in layered materials was discussed in terms of fracture occurrence.

Keywords: Layered materials; Mechanical properties; Fracture; Instrumented indentation.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O estudo de propriedades mecânicas de materiais lamelares tem grande importância, principalmente para que os processos de fratura nesses materiais sejam entendidos e, desta forma, possa-se melhorar o desempenho e adequá-los a aplicações industriais cada vez mais específicas.

Uma aplicação importante dos lubrificantes sólidos está na lubrificação de sistemas micromecânicos, nos quais cristais da grafite, por exemplo, que possuem vários planos de deslizamentos, grande mobilidade de discordâncias e fratura de lamelas, podem contribuir para o bom funcionamento destes sistemas de dimensões reduzidas. Esta idéia não é estranha, pois a grafite em pó é utilizado como lubrificante sólido em fechaduras de portas, cadeados e etc. E ainda, cristais da grafite quando são misturados com óleo produzem como resultado um lubrificante líquido de boa qualidade.

Esta área de pesquisa é promissora e motivadora, tanto é que o Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) e a Confederação Nacional da Indústria (CNI) realizaram em agosto de 2004, em Campinas, uma reunião para promover a discussão sobre perspectivas de pesquisas conjuntas com aplicações no tema de lubrificação sólida [1]. Em junho de 2006 foi realizado um Workshop no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) sobre “Lubrificantes Sólidos e suas Aplicações Tribológicas” [2]. Empresas como a Petrobrás, Embraco, etc, têm interesse em estudar materiais com propriedades lubrificantes para aplicações industriais, sendo que os materiais lamelares desempenham um papel fundamental quando se trata de lubrificantes sólidos. A utilização de lubrificantes sólidos e revestimentos anti-desgaste tem ampla aplicação industrial. Contudo, a pesquisa e desenvolvimento no tema é bastante complexa e remete necessariamente à utilização de nanotecnologia. Os lubrificantes sólidos utilizam filmes nanocristalinos de diamantes, carbetos e nitretos micro e nanoestruturados, e

fulerenos reforçados com um núcleo duro. O domínio tecnológico deste tipo de produto viabiliza inúmeras aplicações em vários setores: farmacêutica, siderurgia, biotecnologia, química, mecânica de precisão, indústria automotiva, indústria aeroespacial, eletrônica, entre outros.

Recentemente, uma nova classe de materiais, os nanocompósitos formados com esfoliação e ou intercalação de materiais lamelares em uma matriz polimérica, têm sido utilizados com inúmeras aplicações industriais [3-10]. Os materiais lamelares, também são utilizados nas áreas: eletrotécnica, automobilística, semicondutores, cerâmica e etc.

Com o desenvolvimento de equipamentos sofisticados, como o Nanoindenter XP, nas últimas décadas, a técnica de indentação instrumentada permite determinar os valores dos parâmetros associados às propriedades mecânicas superficiais em materiais com dimensões reduzidas. Através dos monitoramentos da carga aplicada (P) ao penetrador (ou indentador) e da profundidade de penetração (h) na superfície da amostra em escala nanométrica, os mecanismos de deformação elástica e plástica, bem como os eventos de fratura, podem ser investigados profundamente. O ensaio mecânico de penetração através da técnica de indentação instrumentada é um ensaio mais rápido de ser realizado que os ensaios mecânicos convencionais, sendo que qualquer tipo de material sólido pode ser medido. Além disso, pequenos fragmentos de amostras de dimensões grandes ou então pequenas amostras podem ser ensaiadas, o ensaio não é destrutivo e possibilita efetuar várias medidas em uma mesma amostra em diferentes regiões.

Assim, a importância em estudar materiais lamelares com a técnica de indentação instrumentada consiste em contribuir com o desenvolvimento de novas teorias de propriedades mecânicas e compreender os processos de fratura existentes. Tais estudos são fundamentais e possibilitam o entendimento do comportamento de lubrificantes sólidos e dos nanocompósitos para aplicações industriais.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese foi:

- **Estudar e desenvolver métodos de análise de propriedades mecânicas e processos de fratura de materiais lamelares.**

Com base nos estudos de propriedades mecânicas em materiais lamelares já realizados, os objetivos específicos traçados foram os seguintes:

- ✓ Estimar os valores das propriedades mecânicas em materiais lamelares (grafite, caulinita e cianita): dureza, módulo de elasticidade, coeficiente de restituição elástica, tenacidade à fratura e resistência ao risco. Avaliar as limitações da técnica de indentação instrumentada relacionadas com a ocorrência de eventos de fratura, rugosidade superficial das amostras, efeitos de arredondamento das pontas utilizadas e no método de Oliver e Pharr [11] são analisadas;
- ✓ Analisar os mecanismos de elasticidade, plasticidade e fratura de materiais lamelares (grafite, caulinita e cianita) com penetrações feitas com pontas de diferentes geometrias. Estes mecanismos são investigados a partir da análise das curvas de carregamento (P vs. h) nos ensaios de indentação instrumentada, correlacionado-as com as imagens das impressões residuais obtidas por microscopia eletrônica de varredura (análise fractográfica);
- ✓ Desenvolver novo método de análise de propriedades mecânicas para a cianita com a técnica de indentação instrumentada. A tenacidade à fratura deste material é determinada a partir da estimativa do limiar de carga aplicada onde o sistema de indentação instrumentada detecta eventos de fratura na curva de carregamento.

1.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS LAMELARES

Neste trabalho, o ensaio mecânico de penetração [12,13] por meio da técnica de indentação instrumentada [14-17] será utilizado para estudar as propriedades mecânicas de materiais lamelares.

Os materiais lamelares pertencem a uma classe especial de materiais cristalinos, a qual é construída a partir do empilhamento de unidades bidimensionais conhecidas como lamelas ao longo da direção basal. No cristal, as lamelas são ligadas umas às outras através de forças fracas e separadas por espaçamentos conhecidos como lacunas de Van der Waals [18].

Estudos de propriedades mecânicas em diferentes materiais lamelares tais como na grafite [19-27], no iodeto de mercúrio [28], no composto de intercalação do cátion de

sódio hidratado no disulfeto de nióbio [29], no iodeto de chumbo [30], nos semicondutores seleneto de índio e seleneto de gálio [31], na diquita [32] e no mineral ‘pseudo-lamelar’ cianita [33] mostraram que fraturas de lamelas podem ser detectadas na curva de carregamento da indentação instrumentada. A ocorrência de fratura está relacionada com o processo de deformação plástica da estrutura lamelar. Devido à grande mobilidade de discordâncias nos planos de deslizamento na interface entre as lamelas que os constituem, eles são utilizados como lubrificantes sólidos. Com isso, a variação nos valores de dureza e módulo de elasticidade ocorre predominantemente devido aos eventos de fraturas de lamelas, que aparecem na curva de carregamento (P vs. h) da indentação instrumentada, e que são denominados “pop-ins”. Os “pop-ins” são penetrações abruptas do indentador em carga aproximadamente constante, em decorrência das rupturas dos planos lamelares.

Com base nos estudos realizados e reportados nos trabalhos citados acima, algumas questões abertas na literatura foram levantadas:

1. Quais os valores das propriedades mecânicas superficiais em materiais lamelares obtidas pela técnica de indentação instrumentada [14-17], com diferentes geometrias de pontas?
2. Como ocorrem as transições entre os mecanismos de elasticidade, plasticidade e processos de fratura, com diferentes geometrias de pontas?
3. Quais são as limitações do método de Oliver e Pharr [11] para a determinação dos valores de dureza e módulo de elasticidade em materiais lamelares?
4. Como determinar a tenacidade à fratura de materiais lamelares a partir dos eventos de fraturas, que aparecem na curva de carregamento (P vs. h) da indentação instrumentada?

No desenvolver deste trabalho, as questões norteadoras mencionadas acima serão investigadas em detalhes nos capítulos de resultados e discussões. Primeiramente a tese apresenta o estudo para um sistema lamelar bastante conhecido (grafite - HOPG), seguindo para um sistema lamelar natural raro (caulinita - ‘macro-cristais’) e finalizando com um sistema ‘pseudo-lamelar’(cianita) que apresenta dureza mais elevada. A seguir serão apresentados os conteúdos de cada capítulo da tese.

1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE

Este trabalho está dividido em capítulos relativamente independentes para os assuntos indicados. O trabalho de tese é essencialmente composto de um capítulo de revisão de literatura, um capítulo de técnicas experimentais, quatro capítulos de trabalhos realizados e uma conclusão geral e sugestões para trabalhos futuros. E ainda, quatro apêndices com os fundamentos do método de elementos finitos, as propriedades mecânicas de compósitos polímero-material lamelar, as publicações originadas desta tese e outras publicações obtidas ao longo do doutoramento são apresentados. De modo a facilitar a leitura, cada um dos quatro capítulos de trabalhos realizados é composto especificamente por: introdução, procedimento experimental, resultados e discussões e conclusões.

Assim, no Capítulo 2 é efetuada uma revisão de literatura dos conceitos fundamentais, de modo a preparar as bases teóricas para uma melhor compreensão dos estudos realizados no presente trabalho. Os conceitos que englobam este capítulo são: propriedades mecânicas, processos de fratura gerados por indentação, estatística de Weibull e materiais lamelares.

No Capítulo 3 são apresentadas as técnicas experimentais de caracterização mecânica, microscopias e caracterização estrutural. O procedimento experimental para a preparação das amostras estudadas será apresentado individualmente nos capítulos subseqüentes dos trabalhos realizados.

O Capítulo 4 apresenta o estudo de propriedades mecânicas e processos de fratura realizados com a grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG). A técnica de indentação instrumentada com diferentes geometrias de pontas é utilizada para estimar a dureza e módulo de elasticidade da grafite na direção normal ao plano basal. As limitações da técnica de indentação instrumentada relacionadas com a medição de propriedades mecânicas e o significado de dureza em um sistema lamelar são discutidas. Uma análise dos mecanismos de elasticidade, plasticidade e processos de fraturas, em um sistema lamelar clássico como a grafite (monocristal sintético), é efetuada para as diferentes geometrias de pontas utilizadas nos testes de indentação (pontas piramidais, esféricas, plana e plano-cônica).

O Capítulo 5 apresenta o estudo de propriedades mecânicas e estruturais realizados com ‘macro-cristais’ raros de caulinita. As limitações da técnica de indentação instrumentada relacionadas com a medição de propriedades mecânicas previamente conhecidas do capítulo 4 são, neste capítulo, analisadas em um sistema lamelar (‘macro-cristal’ natural) com ponta piramidal. Medidas inéditas de dureza em temperatura ambiente, e de dureza e módulo de elasticidade após tratamento térmico das amostras, foram obtidas com a técnica de indentação instrumentada através do método de Oliver e Pharr [11], utilizando ponta piramidal. O aumento na resistência mecânica dos ‘macro-cristais’ de caulinita com o tratamento térmico é discutido em função da modificação estrutural do material. Com a leitura da tese até o final do capítulo 5, as três primeiras questões norteadoras são respondidas. Para responder a quarta e última questão, uma nova metodologia é desenvolvida no capítulo 6, para utilizá-la no estudo da cianita que é apresentada no capítulo 7.

O Capítulo 6 apresenta o estudo do limiar de carga aplicada para a nucleação de trincas radiais sob testes de indentação Vickers em materiais frágeis. A aplicação de carga pelo indentador no material, com base no critério energético de Griffith, gera a nucleação de trincas em materiais frágeis. A compreensão do enfoque probabilístico da resistência mecânica permitiu o desenvolvimento de uma nova metodologia baseada na estatística de Weibull para determinar o fator de intensidade de tensão responsável pela nucleação de trincas.

O Capítulo 7 apresenta o estudo de propriedades mecânicas e processos de fratura realizados com o mineral ‘pseudo-lamelar’ cianita. A técnica de indentação instrumentada é utilizada para estimar a dureza e módulo de elasticidade em dois diferentes planos cristalográficos com ponta piramidal. Pela primeira vez na literatura, com base de uma metodologia discutida no Capítulo 6, uma estimativa da tenacidade à fratura deste mineral no plano de perfeita clivagem (100) foi obtida a partir dos eventos de fratura registrados na curva da indentação instrumentada, respondendo a quarta e última questão norteadora da tese.

Finalmente, no Capítulo 8, as conclusões gerais sobre os estudos realizados são relacionadas e algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas. Neste capítulo, as respostas das quatro questões norteadoras mencionadas anteriormente são respondidas de uma maneira global e correlacionando os capítulos da tese.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE LITERATURA: CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Este capítulo tem como objetivo fornecer elementos para uma melhor compreensão dos demais capítulos subsequentes. Para tal finalidade, os principais conceitos básicos relevantes ao trabalho são abordados.

2.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS

A aplicação tecnológica de um material submetido a algum esforço mecânico depende de um estudo prévio detalhado de suas propriedades mecânicas para que essa aplicação alcance o êxito desejado. A caracterização mecânica consiste em determinar o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento, a dureza, a tenacidade à fratura, a fluência, o coeficiente de atrito, a tensão de ruptura, a tensão residual e a energia de adesão [34,35].

Nesta seção, será feita uma descrição dos métodos de medida de dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura. As propriedades mecânicas serão determinadas através de ensaios mecânicos de penetração (indentação), utilizando os métodos convencionais de medição da dureza e o método de indentação instrumentada.

2.1.1 Dureza

A dureza é amplamente utilizada na especificação de materiais, nos estudos e pesquisas mecânicas e metalúrgicas e na comparação de diversos materiais. Entretanto, o conceito físico de dureza não tem um mesmo significado para todas as pessoas que tratam com essa propriedade [13,36].

Para um metalurgista, dureza significa uma medida do material quanto à sua resistência à deformação plástica. Um engenheiro mecânico define a dureza como a

medida da resistência à penetração de um material duro em outro mais mole e para um mineralogista, a dureza tem um significado diferente, ou seja, o de medir a resistência ao risco que um material pode fazer em outro [13,36].

Foi o mineralogista alemão Friedrich Mohs que, em 1824, ordenou 10 minerais numa escala de 1 a 10 segundo a dureza. O estudo da dureza de materiais iniciou-se com a escala de Mohs, sendo esta a escala mais antiga e classificada na ordem crescente da possibilidade de um material ser riscado pelo mineral seguinte. Verifica-se que o talco tem dureza Mohs (1) isto é, pode ser riscado por todos os outros seguintes, seguindo-se a gipsita (2), calcita (3), fluorita (4), apatita (5), ortoclásio (6), quartzo (7), topázio (8), safira (9) e diamante (10). Mas esta escala não é conveniente, porque os seus intervalos não são propriamente espaçados, e pequenas diferenças de dureza não são precisamente avaliadas por esse método [13,36,37].

A dureza é medida tradicionalmente efetuando-se uma penetração (ou indentação) de uma ponta (indentador), de alguma forma geométrica apropriada, na superfície do material a uma carga pré-estabelecida. A carga aplicada é mantida constante por um determinado tempo, quando atinge o valor da carga máxima pré-estabelecida no teste. Com o alívio da carga aplicada, após um curto período de tempo a superfície da amostra ensaiada é analisada. Em alguns casos, esta análise é feita através da técnica de microscopia óptica para determinar a área da impressão residual plástica. A dureza é então definida como a razão entre a carga máxima de penetração e a área medida.

A Organização Internacional para a Padronização de Normas (ISO/DIS) elaborou uma norma internacional ISO/DIS 14577 [38, 39] para a determinação de propriedades mecânicas de materiais metálicos por meio de ensaios de penetração instrumentada. Conforme esta norma em vigor, três regiões foram divididas [40]:

- i. Macro: compreende o intervalo fechado para a carga aplicada $2\text{ N} < P < 30\text{ kN}$;
- ii. Micro: compreende os limites inferior para a força $2\text{ N} > P$ e superior para a profundidade de penetração $h > 200\text{ nm}$;
- iii. Nano: compreende o limite inferior para a profundidade de penetração $h < 200\text{ nm}$.

2.1.1.1 Métodos convencionais: ensaio de risco

A dureza por risco é definida pela razão entre a carga normal aplicada e o quadrado da largura do risco, sendo calculada por [41]:

$$H_S = \varepsilon \frac{P_N}{w^2} \quad (2.1)$$

onde P_N é a carga aplicada dada em Newton (N), w é a largura do risco residual dada em metro (m) e ε é uma constante numérica igual a 4 para ponta piramidal.

2.1.1.2 Métodos convencionais: macrodureza

Em 1900, J. A. Brinell propõe a dureza Brinell por penetração, a qual é usada até os dias de hoje na Engenharia e nas especificações de materiais. O penetrador possui o formato de uma esfera e a dureza Brinell é simbolizada por H_{BS} se a esfera é de aço e por H_{BW} se for de carbeto de tungstênio. Através do diâmetro da impressão residual d em milímetros (mm) medida no material, diâmetro do penetrador esférico D em mm e carga aplicada P em N, pode-se obter a dureza Brinell por [13, 36, 41, 42]:

$$H_{BS} \text{ ou } H_{BW} = 0,102 \frac{2P}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)}. \quad (2.2)$$

Em 1922, Rockwell introduziu um outro tipo de dureza por penetração que leva seu nome. O penetrador tem a forma de um cone e este tipo de ensaio possui vantagens significantes por não exigir nenhum cálculo para obter o valor de H_R , pois é através da profundidade de penetração que se mede a dureza e também existem escalas tabeladas [13,36,41,43].

2.1.1.3 Métodos convencionais: microdureza

A dureza H é definida por [13,36,40,44]:

$$H_i = \frac{P}{A} = k \frac{P}{d^2}, \quad (2.3)$$

onde o subscrito i indica o tipo de dureza envolvida, P é a carga aplicada dada em grama-força (gf), k é uma constante que depende da geometria do indentador, A é a área real do

contato e d é uma medida de comprimento relacionada com área dada em micrômetros (μm). Para os indentadores Vickers, Knoop e Berkovich a constante k assume os valores de 1.854,4; 14.229,4 e 1.569,7 respectivamente [44].

Assim, da maneira como foram definidas as grandezas envolvidas na equação (2.3), a dureza tem a unidade de $\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$. No sistema internacional de unidades, a dureza tem a mesma unidade de pressão, ou seja, o Pascal (Pa). A relação de conversão entre estas diferentes unidades da dureza é dada por:

$$1000 \text{ kgf mm}^{-2} = 9,807 \text{ GPa} \quad (2.4)$$

Existem vários tipos de indentadores, sendo dos muitos usados, os indentadores Vickers e Knoop são os que se destacam. A Figura 2.1 mostra três impressões residuais para diferentes geometrias de pontas piramidais.

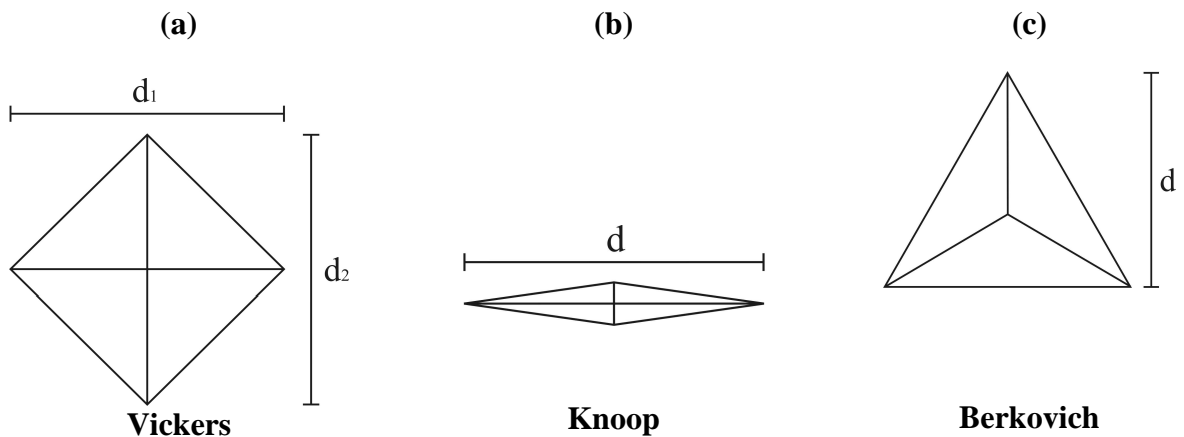


Figura 2.1 – Em (a) é mostrada a ponta Vickers de base quadrada, em (b) a ponta Knoop de base romboédrica e em (c) a ponta Berkovich de base triangular.

Na Figura 2.1(a) é mostrada a impressão da ponta Vickers que possui a forma geométrica piramidal de base quadrada e possui quatro faces. Um ângulo de 136° é formado entre as faces opostas da ponta. A partir da medida da média aritmética d do comprimento das diagonais d_1 e d_2 do losango regular (Figura 2.1(a)) é obtido o valor da dureza Vickers H_V [13, 36].

Em (b) é mostrada a impressão da ponta Knoop que possui a forma geométrica piramidal de base romboédrica e quatro faces. Os ângulos de canto a canto da diagonal maior são de $172^\circ 30'$ e da diagonal menor 130° . A partir da medida do comprimento d da diagonal maior (Figura 2.1(b)) é obtido o valor da dureza Knoop H_K [13, 36].

Em (c) é mostrada a impressão da ponta Berkovich que possui a forma geométrica piramidal de base triangular e possui três faces. O ângulo formado entre eixo da pirâmide com as faces é de $65^{\circ} 27'$ [11]. A partir da medida do comprimento d da altura da pirâmide (Figura 2.1(c)) é obtido o valor da dureza Berkovich H_B [44].

2.1.1.4 Indentação instrumentada

A indentação instrumentada é uma técnica muito versátil, pois pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas de materiais em geral. É uma ferramenta útil para medir propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou revestimentos. A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material (carregamento), controlando e registrando os valores da carga aplicada e da profundidade de penetração, por meio de sensores. A carga máxima é mantida constante por alguns segundos e após esse tempo ser transcorrido, ela é retirada. O tempo, em segundos, é controlado em três estágios: no carregamento, em carga máxima e no descarregamento.

Desta maneira, propriedades mecânicas nas regiões de micro e nano são obtidas conforme a regulamentação da norma ISO/DIS 14577 [38-40]. Na região macro a indentação instrumentada também pode ser utilizada, mas não é tão comum. As principais vantagens da técnica da indentação instrumentada com relação aos métodos convencionais de medição de dureza, os quais foram comentados nas seções 2.1.1.1 a 2.1.1.3, são:

- i. Possibilidade de medir propriedades elásticas tal como o módulo de elasticidade;
- ii. Dispensa a visualização da impressão residual plástica para a medição da área real do contato.

Dentre as propriedades mecânicas citadas anteriormente na seção 2.1, o módulo de elasticidade e a dureza merecem destaque, pois podem ser obtidos a partir da curva de carregamento-descarregamento.

Doerner e Nix [14] elaboraram um método para determinar a dureza e o módulo elástico através de dados da curva de carregamento-descarregamento. Neste método, as curvas de descarregamento eram governadas somente pelas propriedades elásticas. Por meio de uma extrapolação da parte inicial da curva de descarregamento através de um ajuste linear, obtiveram a profundidade de contato. Este procedimento de utilizar a

profundidade de contato como variável na função área forneceu melhores resultados em relação ao uso da profundidade máxima ou da profundidade residual. Porém, o método desenvolvido por Oliver e Pharr (1992) [11] é o mais utilizado, difundido e citado na literatura [45] para determinar a dureza e o módulo elástico, servindo de base teórica para a elaboração da norma ISO/DIS 14577 [38-40]. A técnica de indentação instrumentada, juntamente com o método de Oliver e Pharr, foi discutida em vários artigos de revisão publicados [15-17,46-48]. Isto demonstra o quanto a técnica e o método são importantes e por isso são discutidos e comentados em detalhes nesta seção deste trabalho.

A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática da superfície de um material antes, durante e após a penetração de um indentador carregado por uma carga P .

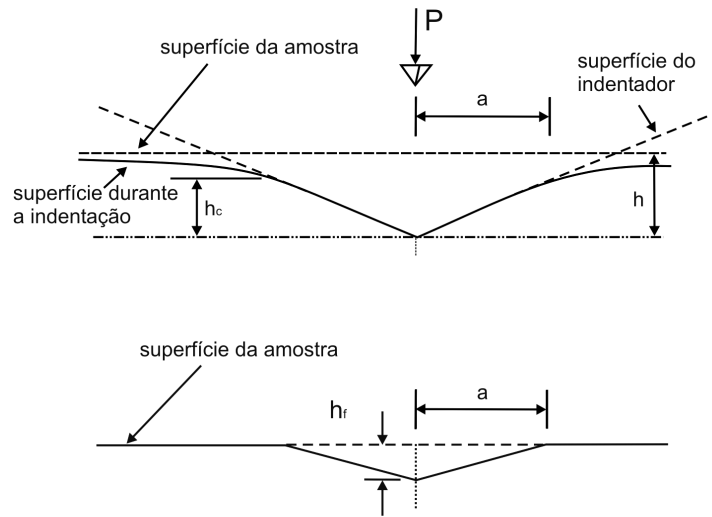


Figura 2.2 – Desenho esquemático de um perfil de uma indentação. No carregamento em carga máxima a profundidade de penetração é h . No descarregamento, após a retirada da carga, uma deformação plástica residual h_f é deixada no material pelo indentador. Figura adaptada de Oliver e Pharr [11].

Durante o carregamento do indentador para dentro do material a uma carga pré-estabelecida, em qualquer instante de tempo uma profundidade de penetração h é alcançada e dada por [11]:

$$h = h_c + h_s, \quad (2.5)$$

onde h_c é a profundidade de penetração de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. Em um ensaio de indentação instrumentada, a carga P e a profundidade de penetração h são registradas em função do tempo t , de modo a fornecer a relação carga em função da profundidade.

A Figura 2.3 mostra um registro do ensaio, o qual geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando o material é carregado a uma carga máxima P_{\max} , a profundidade de penetração aumenta até um máximo h_{\max} (curva de carregamento). No descarregamento, à medida que a carga aplicada vai sendo retirada, o material apresenta certa recuperação elástica h_e e uma curva de descarregamento é registrada. Quando a carga aplicada é nula, a profundidade final não será zero, e sim algum valor h_f , devido à deformação plástica deixada pelo indentador no material. Em carga máxima P_{\max} , a profundidade de penetração máxima h_{\max} alcançada pelo indentador será:

$$h_{\max} = h_c + h_s = h_f + h_e. \quad (2.6)$$

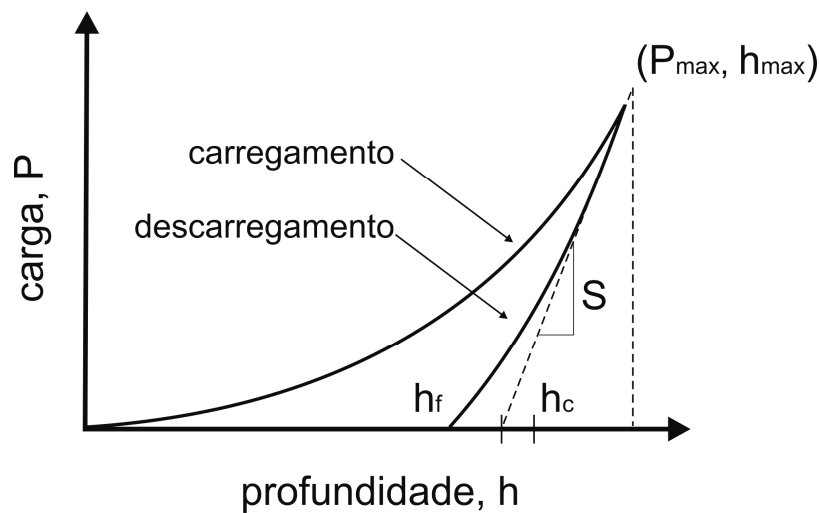


Figura 2.3 – Gráfico da carga aplicada em função da profundidade de penetração. O ciclo de carregamento-descarregamento mostra os seguintes parâmetros: a profundidade de penetração máxima h_{\max} , a profundidade de contato h_c , a profundidade final h_f , a rigidez elástica S e a recuperação elástica. Figura adaptada de Oliver e Pharr [11].

Assim como nos métodos convencionais, vários tipos de pontas (indentadores) podem ser utilizados. Os mais usados são os piramidais, mas esféricos e cônicos também são usados. Em indentação instrumentada, para o estudo de propriedades mecânicas, a ponta Berkovich é a mais utilizada [11]. Estudo [49] mostra que a ponta Knoop também pode ser utilizada para o estudo dessas propriedades. A vantagem desta ponta é o poder de alcançar, para a mesma carga aplicada, uma profundidade de penetração máxima menor em relação à ponta Berkovich. Uma aplicação importante se dá ao estudo de propriedades mecânicas de revestimento e camadas superficiais, onde o substrato exerce grande influência no valor dessas propriedades [50].

Para determinar a dureza num ciclo completo de penetração, é necessário medir a rigidez elástica do contato S , a fim de determinar também a área de contato projetada. Foi verificado que a relação usada para descrever os dados de descarregamento para a medida de rigidez é do tipo [11]:

$$P = B(h - h_f)^m, \quad (2.7)$$

onde P é a carga aplicada, h é a profundidade do carregamento, B e m são parâmetros empiricamente determinados pelo ajuste da curva e h_f é a profundidade final após o descarregamento completo. A rigidez S é calculada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, isto é, onde $h = h_{\max}$. Matematicamente ela é dada por:

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h_{\max}} = Bm(h - h_f)^{m-1}. \quad (2.8)$$

Da equação (2.6), temos que a profundidade de contato h_c , é dada por:

$$h_c = h_{\max} - h_s. \quad (2.9)$$

A partir da aplicação da componente elástica da solução da relação de força-deslocamento de Sneddon [51], Oliver e Pharr [11] obtiveram o deslocamento do perímetro de contato:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}. \quad (2.10)$$

Combinando as equações (2.9) e (2.10), a profundidade de contato fica [11]:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}, \quad (2.11)$$

onde ε é um fator constante de intercepção que depende da geometria do indentador. A Tabela 2.1 apresenta as seguintes características de cada indentador: área de contato projetada, semi-ângulo entre a face do indentador com o eixo normal central e os fatores de correção e de intercepção que dependem da geometria de cada indentador.

Tabela 2.1 – Área de contato projetada, semi-ângulo e fatores de interceptação e correção [11,35,40].

Indentador	Área de contato projetada - $A(h_c)$	Semi-ângulo - θ	Fator de interceptação - ε	Fator de correção - β_i
Berkovich	$A(h_c) = 24,5h_c^2$	$65,27^\circ$	0,75	1,034
Canto de cubo	$A(h_c) = 2,6h_c^2$	$35,26^\circ$	0,75	1,034
Esférico	$A(h_c) = -\pi h_c^2 + 2\pi R h_c$	-----	0,75	1

Num ensaio de indentação instrumentada, a dureza H é definida como a pressão média que o material suporta sob carregamento, e é calculada por:

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)}, \quad (2.12)$$

onde P_{\max} é a carga máxima aplicada e $A(h_c)$ é a área de contato projetada (Tabela 2.1). O estudo [11] mostra que o valor da dureza, utilizando a definição acima, pode ser diferente do valor obtido mediante a definição convencional, na qual a área é determinada pela medida direta do tamanho da impressão plástica residual.

2.1.2 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade ou módulo de “Young” é definido como sendo a medida da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, da composição química e da estrutura cristalográfica. [36]. Portanto, quanto maior o módulo menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão, e mais rígido será o material [52].

A medida do módulo de elasticidade pode ser obtida por diferentes técnicas: medida de deformação em ensaio de tração e flexão, medida da frequência natural de vibração de uma barra, medida da velocidade do som no material e medida da rigidez elástica em um ensaio de indentação instrumentada. Neste trabalho vamos nos restringir ao uso da última técnica, com emprego do método de Oliver e Pharr [11] descrito na seção 2.1.1.4.

Num teste de indentação instrumentada a resposta do material no início do descarregamento possui um comportamento elástico. O módulo de elasticidade reduzido do conjunto penetrador - amostra pode ser determinado a partir da inclinação da curva de descarregamento. Baseado em trabalhos de Sneddon [51], foi derivada uma equação para o módulo elástico reduzido, E_r [11]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta_i} \frac{S_{\max}}{\sqrt{A(h_c)}}, \quad (2.13)$$

onde $S_{\max} = (dP/dh)$ é a rigidez obtida experimentalmente da parte superior da curva de descarregamento indicada na Figura 2.3, $A(h_c)$ é a área de contato projetada e β_i é um fator constante de correção da geometria do indentador (Tabela 2.1). O módulo de elasticidade reduzido considera os efeitos de indentadores não rígidos e está relacionado com o módulo de elasticidade do material e do indentador. Desta maneira, o módulo de elasticidade do material é determinado por:

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)}, \quad (2.14)$$

onde E_r é dado pela equação (2.13), E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do indentador e E e ν são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do material.

2.1.3 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura de um dado material é uma medida da sua resistência à fratura, e pode ser medida através da energia absorvida por unidade de volume antes e durante o processo de fratura [13,35,36,52-55]. Para um corpo de prova sob ensaio mecânico de tração, a energia necessária para levar este corpo à ruptura pode ser estimada da área sob a curva de um diagrama de tensão (σ) em função da deformação (ε). A área sob a curva σ vs. ε produz uma medida de tenacidade à fratura dada por:

$$\frac{\text{Energia}}{\text{Volume}} = \int_0^{\varepsilon_f} \sigma d\varepsilon, \quad (2.15)$$

onde ε_f é o valor da deformação máxima, até o momento da fratura. Para materiais macios, a tenacidade à fratura é facilmente medida utilizando os padrões da ASTM (“American Society for Testing and Materials”). As normas e padrões permitidos na ASTM para caracterizar a tenacidade à fratura são considerados em maiores detalhes em [55]. Entretanto, medir a tenacidade à fratura de materiais frágeis usando os padrões acima citados (método convencional) torna-se muito difícil, principalmente por causa da limitação apresentada na confecção dos corpos de prova estudados.

Uma técnica bastante utilizada para estimar o valor da tenacidade à fratura K_{IC} em materiais frágeis consiste em fazer uma penetração com um indentador pontiagudo na superfície do material. Através da medida do comprimento do raio de uma trinca radial c ou trinca semicircular produzida por um indentador piramidal é possível chegar a uma relação de equilíbrio relacionada com a carga de penetração (P) dada por [56-60]:

$$K_{IC} = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right), \quad (2.16)$$

onde ξ é uma constante empírica adimensional e vale $0,016 \pm 0,004$ para os indentadores Vickers e Berkovich [56] e $0,036 \pm 0,014$ para o indentador canto de cubo [60]. A unidade de K_{IC} no sistema internacional é o $\text{MPa.m}^{1/2}$. A correlação entre os métodos de indentação (técnicas de microdureza e indentação instrumentada) e convencional foi realizada pelos trabalhos de Harding e colaboradores [60] e Anstis e colaboradores [56].

Para determinar o valor da tenacidade à fratura, mede-se o comprimento das trincas radiais c por meio de um ensaio mecânico de penetração como função da carga aplicada (P). A Figura 2.4 mostra o comprimento c , característico de uma trinca radial, que é nucleada em materiais frágeis a partir dos cantos da impressão residual em decorrência do processo de indentação devido à elevada concentração de tensões nessas regiões.

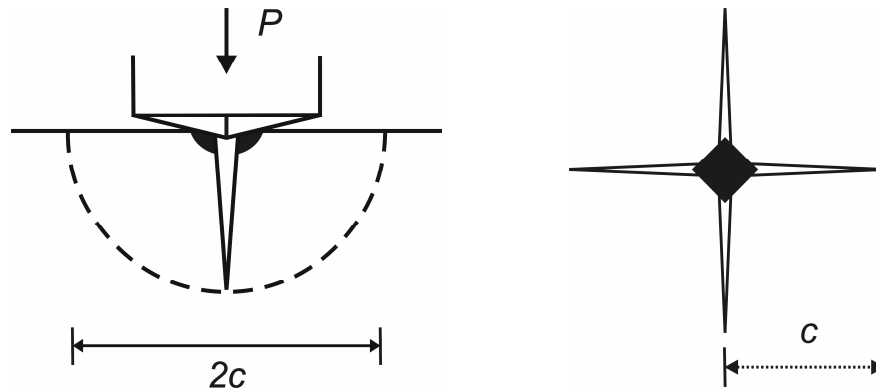


Figura 2.4 – Padrão típico de trinca radial de comprimento c . Figura adaptada de Arora e colaboradores [61].

Esse modelo pode ser aplicado em materiais frágeis somente se o processo de fratura por trincamento radial não for influenciado por algum outro mecanismo de fratura, tal como lascamento e delaminação.

2.2. PROCESSOS DE FRATURA GERADOS POR INDENTAÇÃO

Os processos de fraturas, em todos os casos, podem ser considerados em termos dos seguintes estágios [55]:

- i. Acúmulo de dano;
- ii. Iniciação de uma ou mais trincas no material;
- iii. Propagação de trinca, levando à fratura.

Para compreender os estágios acima, nesta seção são abordados os conceitos de fratura e diferentes formas, os tipos de trincas e sua morfologia, os modos de propagação de trincas e o limiar de nucleação de trincas geradas por testes de indentação com pontas piramidais.

2.2.1 Fratura

Devido à amplitude do tema, o estudo de fratura envolve diversas áreas, tais como a Ciência dos Materiais [53], a Física do Estado Sólido [62] e a Mecânica do Meio Contínuo [63]. Alguns avanços no estudo de fratura têm ajudado no controle do número de casos em que ocorreram falhas catastróficas [53-55]. Em 1913, Inglis [64,65] usou a teoria da

elasticidade para analisar o campo de tensão em uma cavidade elíptica numa placa tensionada uniformemente. A principal conclusão tirada deste trabalho é que a tensão na ponta de um entalhe é várias vezes maior do que a tensão aplicada na placa. Em 1920, Griffith [64,65] usou a 1ª Lei da Termodinâmica para analisar teoricamente o fenômeno de fratura, baseando-se no ponto de vista da energia total do sistema. Quando um sistema passa de um estado de não-equilíbrio para um estado de equilíbrio, a energia total do sistema é reduzida e utilizada para a formação e propagação da fratura. Os dois trabalhos comentados brevemente acima contribuíram com o início do desenvolvimento da mecânica de fraturas. Maiores informações sobre a mecânica de fraturas podem ser consultadas no livro de autoria de Anderson [55].

O fenômeno da fratura pode ser definido como o processo de separação ou fragmentação de um corpo sólido em duas ou mais partes sob a ação de tensões, podendo ter características frágeis, semi-frágeis ou dúcteis [13,52,66].

2.2.1.1 Fratura frágil

A fratura frágil ocorre de uma maneira catastrófica pelo rompimento de ligações interatômicas, ao longo de planos cristalográficos específicos no caso de materiais cristalinos. Os materiais amorfos, como exemplo o vidro comercial alcalino, também apresentam comportamento frágil [58,59]. Este é o caso para os materiais com estruturas do tipo diamante, silicatos, alumina, mica, carbetos e nitretos [52,66,67]. Os materiais não apresentam deformações plásticas significativas, ou seja, em um material frágil, as discordâncias são praticamente imóveis. A tendência de um material fraturar-se de maneira frágil é maior com o aumento da taxa de deformação ou a ocorrência da deformação em baixas temperaturas. Isto é observado na fratura dos aços a baixas temperaturas [66].

2.2.1.2 Fratura semi-frágil

A fratura semi-frágil ocorre tanto pelo rompimento de ligações interatômicas como também pela mobilidade de discordâncias, mas o número de planos de deslizamento é restrito. Há uma tendência para que ocorra uma pequena plasticidade inicial e a fratura subsequente ocorre em planos cristalográficos bem definidos. Este é o caso para os materiais como cristais iônicos com estrutura do tipo NaCl, metais hexagonais densamente

empacotados (titânio, zinco, magnésio e zircônio), a maioria dos metais cúbicos de corpo centrado (ferro, tungstênio, nióbio) e polímeros vítreos [52,66,67].

2.2.1.3 Fratura dúctil

A fratura dúctil ocorre quando o material se deforma plasticamente, afetado pela mobilidade de discordâncias. Devido à grande facilidade da ocorrência de deformação plástica, não existe qualquer restrição ao movimento das discordâncias e assim elas podem mover-se em um número elevado de sistemas de deslizamento e ocorre a intersecção de diversos planos de deslizamento. Este é o caso dos metais cúbicos de face centrada (níquel, cobre, alumínio, ouro, chumbo, platina, prata), polímeros não-vítreos e alguns metais cúbicos de corpo centrado (vanádio) [52,66,67]. A energia envolvida neste processo é bem mais elevada do que na fratura frágil, pois o material absorve uma grande quantidade de energia durante a deformação plástica.

2.2.2 Tipos de trincas e sua morfologia durante ensaios de penetração

Quando um indentador pontiagudo, geralmente de diamante, entra em contato com a superfície de materiais frágeis, é possível gerar uma diversidade de trincas, as quais são formas de fratura. Observações experimentais de Cook e Pharr (1990) indicam cinco tipos de trincas as quais são mostradas na Figura 2.5 [68].

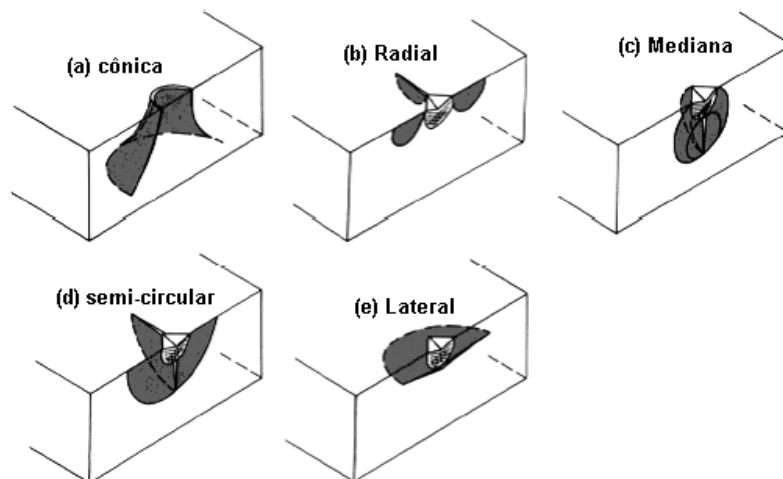


Figura 2.5 – (a) trinca cônica; (b) trinca radial; (c) trinca mediana; (d) trinca semi-circular; (e) trinca lateral. Figura adaptada de Cook e Pharr [68].

A trinca cônica (Figura 2.5(a)) é nucleada pela formação de uma trinca em forma de um anel e com o acréscimo da carga, ela é nucleada na zona plástica e propagada para o interior do material com um determinado ângulo. As trincas radiais primárias (Figura 2.5(b)) emanam nos cantos da impressão, são alinhadas com as diagonais da impressão de contato e são perpendiculares a direção de aplicação da carga. A trinca mediana (Figura 2.5(c)) também é alinhada com as diagonais da impressão de contato e se propaga para o interior do material, porém na direção paralela da aplicação da carga. A trinca semicircular (Figura 2.5(d)) conforme Cook e Pharr é uma combinação da trinca radial com a mediana [69]. As trincas laterais (Figura 2.5(e)) são paralelas à superfície do material e perpendiculares à direção de aplicação da carga. As trincas radiais secundárias e as trincas laterais rasas são variações dos cinco tipos de trincas principais. As trincas radiais secundárias são nucleadas no canto da impressão, mas não são alinhadas com as diagonais da impressão de contato. A trinca lateral rasa é também nucleada na zona plástica, mas fica confinada entre trincas radiais primárias ou secundárias.

2.2.3 Modos de propagação da trinca

Uma trinca tem seu estágio de propagação iniciado quando ela cresce para fora da zona de influência de suas forças de nucleação [57]. A Figura 2.6 apresenta os três modos básicos de propagação de uma trinca. O modo I (Figura 2.6(a)) é chamado de modo de abertura. A tensão de tração é normal às faces da trinca. O modo II (Figura 2.6(b)) é chamado de modo de deslizamento ou cisalhamento dianteiro. A tensão de cisalhamento é normal à aresta que avança. No modo III (Figura 2.6(c)) é chamado de modo de rasgamento ou cisalhamento transversal e neste caso, a tensão de cisalhamento é paralela à aresta que avança.

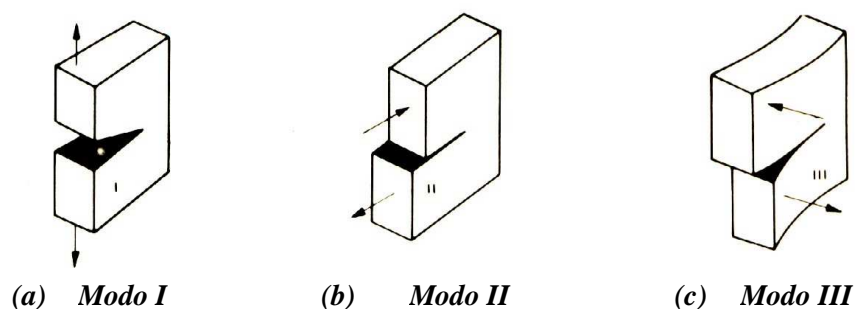


Figura 2.6 – Os três modos de propagação de uma trinca. Figura adaptada de Meyers e Chawla [52].

2.2.4 Nucleação de trincas

As trincas podem ser nucleadas a partir de falhas pré-existentes (microtrincas) ou através da concentração de tensão gerada pela pressão de contato em um ensaio de indentação. A natureza e distribuição das trincas dependem das propriedades químicas e físicas do material. Em materiais frágeis (cerâmicos), para uma pressão de contato da mesma ordem da resistência coesiva intrínseca do material [57], uma grande concentração de tensão é gerada e trincas tendem a nuclear-se a partir da interseção de bandas ou linhas de deslizamento onde é localizada a deformação plástica (ver a seguir Figura 2.7). No caso de materiais dúcteis (metálicos), a deformação plástica gerada pela pressão de contato está relacionada com a acomodação da deformação através da geração e mobilidade de discordâncias no cristal, e, neste caso, fratura por indentação não ocorre. Experimentos mostram que em materiais cerâmicos cristalinos [69] e amorfos [70], as bandas de deslizamento são os mecanismos de deformação plástica responsáveis pela nucleação de trincas em materiais frágeis sob ensaio de indentação [71].

A Figura 2.7 apresenta um modelo para o início de uma trinca radial para indentação Vickers. A nucleação da trinca ocorre da interseção das bandas de deslizamento (FF). Dentro da impressão de contato a tensão residual de cisalhamento τ_R é assumida constante. Na interface (canto da impressão), a tensão de ruptura é máxima. Com a extensão radial r ao longo de βa ($\beta \leq 1$), a tensão cai com a propagação do segmento de trinca (FC) sob tração, conforme indicado na Figura 2.7(a) e (b). Marshall, Lawn e Chantikul [57] relacionaram o fator intensificador de tensão K_R com a pressão de contato (dureza) H , para o sistema da microtrinca, através da relação:

$$K_R \left(\frac{c}{a} \right) = H a^{1/2} f(\beta, \nu, c/a) \quad (2.17)$$

onde $f(\beta, \nu, c/a)$ é uma função dimensional determinada na Figura 2.7(b), β é um parâmetro, ν é a razão de Poisson, c é comprimento da trinca e a é a metade da diagonal da impressão de contato.

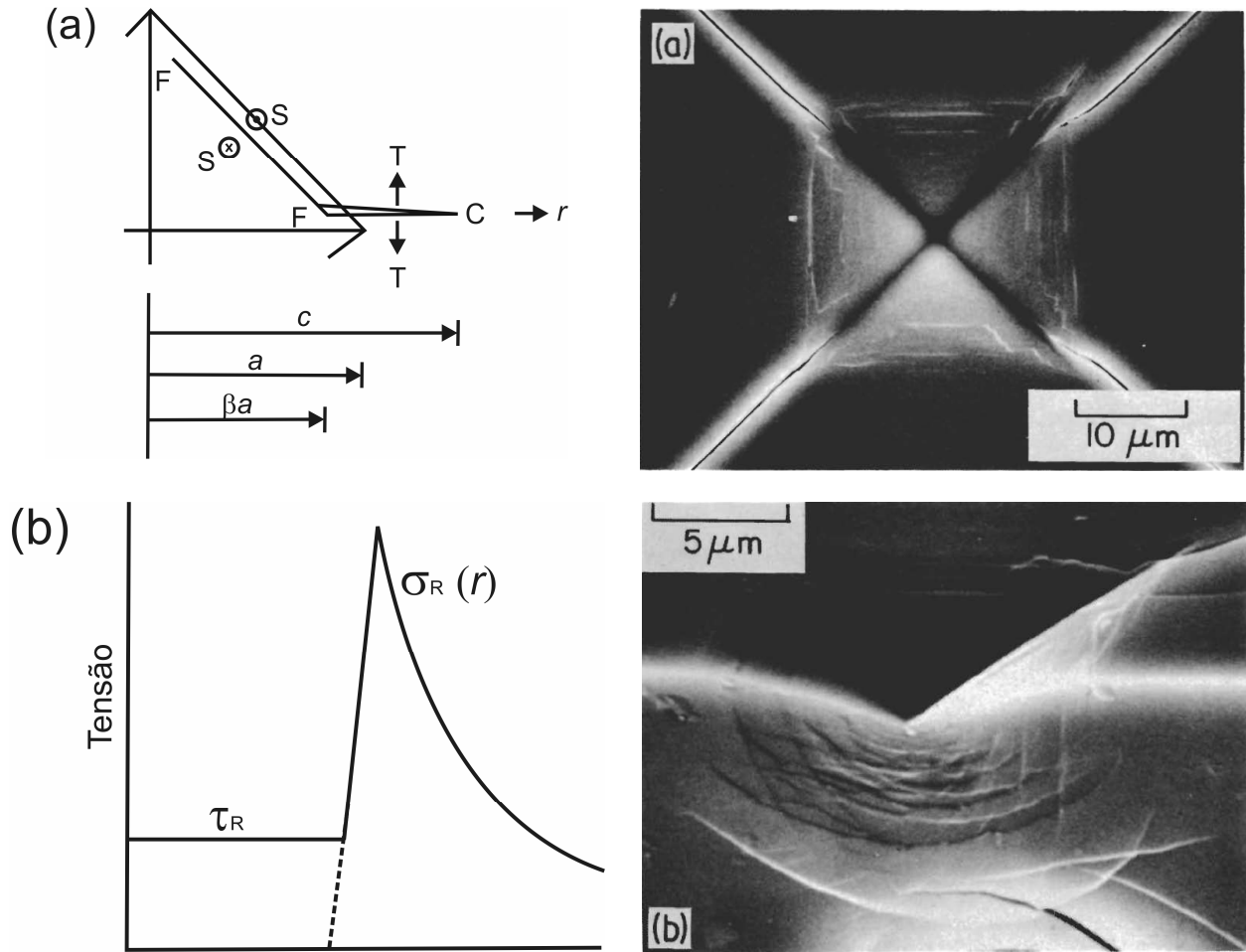


Figura 2.7 – Modelo para o início de uma trinca. (a) Quadrante da indentação, com a tensão de tração T ao longo da extensão da microtrinca FC formada pela interseção das bandas de deslizamento FF . Ao lado é mostrada uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma impressão Vickers, em vidro comercial alcalino para carga aplicada de 4 N, mostrando a nucleação de trincas. (b) Tensão residual de cisalhamento $\tau_R = \text{const.}$ no interior da impressão, e $\sigma_R(r)$ é a tensão de ruptura ao longo da microtrinca. Ao lado é mostrada uma imagem MEV da zona de deformação abaixo da região penetrada de uma impressão Vickers, em vidro comercial alcalino para carga aplicada de 2 N, mostrando a intersecção de bandas de deslizamento. Figura adaptada de Lawn [57,70].

Na Figura 2.8 são mostradas as curvas de $K_R(c/a)$ em função do comprimento da trinca (c/a), para sucessivos acréscimos de cargas $P^I \rightarrow P^{II} \rightarrow P^{III} \rightarrow P^{IV}$.

O modelo considera soluções somente no domínio de extensão da microtrinca em ($c \geq c_0 = a$), ($\beta = 1$). Para as cargas aplicadas ($P = P^I = P^{II}$), a trinca não é nucleada, pois a condição em que ($K_R = K_{IC}$) não é satisfeita. No ramo 1 (Figura 2.8), em que a carga de aplicação ($P = P^{III} = P_C$), ($a = a_c$), ($f(\beta, \nu, c_0/a) = f_C$) a trinca é nucleada espontaneamente em ($c = c_0$) num estágio instável. Lawn e Evans [57,72-74] calcularam as condições críticas para o início de trincas (radial / mediana), para ($K_R = K_{IC}$):

$$P_C = \Theta \left(\frac{K_{IC}}{H} \right)^3 K_{IC} \quad (2.18)$$

onde P_C é a carga crítica para a nucleação de trincas e Θ é constante e vale $1,6 \times 10^4$ para uma trinca radial nucleada e $2,2 \times 10^4$ para uma trinca mediana desenvolvida [75]. No ramo 2 (Figura 2.8), a trinca está num estágio estável em que $c = c_I$ ($\approx 2a-3a$). Nesta região, o fator intensificador de tensão tende a uma solução assintótica para trincas radiais bem desenvolvidas, onde $c \gg a$ e a relação $K_R \propto c^{-3/2}$ é obedecida [76].

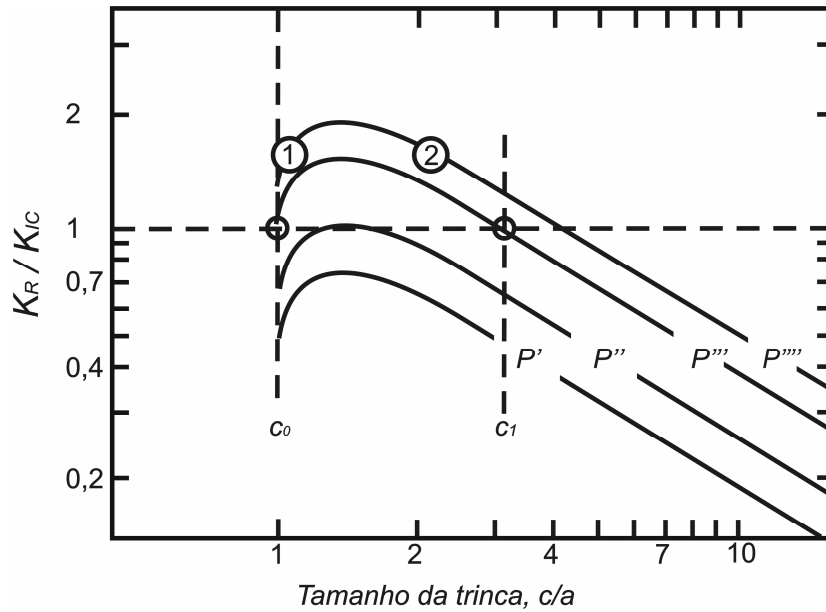


Figura 2.8 – Redução do campo residual K versus o comprimento da trinca radial, para o início de uma trinca radial, para acréscimos da carga $P^I < P^{II} < P^{III} < P^{IV}$, para $\beta=1$. Figura adaptada de Lawn [57,70].

Michél e colaboradores [58] confirmaram a validade da equação (2.16) e do modelo da Figura 2.7 em diferentes níveis de carga aplicada e temperatura de 20 °C com o vidro comercial alcalino (“soda-lime sílica”) sob ensaio de microdureza Vickers. Após ataque químico realizado com ácido fluorídrico na concentração de 5 % da seção transversal de indentação feita com carga de 2 N, foi verificado que a nucleação de várias microtrincas ocorre na interface entre a zona de deformação plástica e a região elástica.

2.3. ESTATÍSTICA DE WEIBULL

O modelo estatístico de Weibull permite estimar o limiar de carga aplicada para a ocorrência de eventos de fratura utilizando ensaios mecânicos de penetração. Em testes de microdureza Vickers o modelo estatístico de Weibull é aplicado para estimar o limiar de carga aplicada em que ocorre a nucleação de trincas radiais primárias. No caso de testes de

indentação instrumentada, o modelo estatístico de Weibull é aplicado para estimar o limiar de carga aplicada em que ocorre nucleação de eventos de fratura na curva de carregamento em função da profundidade de penetração (P vs. h), sendo possível determinar a tenacidade à fratura de materiais lamelares.

Matematicamente, a probabilidade de fratura de Weibull, para três parâmetros, é dada por [64]:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{P - P_u}{P_0} \right)^m \right], \quad (2.19)$$

onde os parâmetros da estatística de Weibull m , P_u e P_0 correspondem ao módulo de Weibull e os parâmetros de localização e escala, respectivamente. A condição necessária para a validade da equação (2.19) é que os três parâmetros de Weibull devem ser maiores que zero.

Segundo Fischer-Cripps [64], o parâmetro de localização P_u é o nível de carga aplicada P onde não ocorre a fratura do material. O módulo de Weibull m é adimensional e fornece uma avaliação da homogeneidade do material e, conseqüentemente, da dispersão de seus valores de resistência e de sua confiabilidade. Quanto menor o seu valor, mais próxima da unidade estará a probabilidade P_f , tornando o material susceptível a falhas em uma vasta faixa de tensões ou cargas aplicadas. Já para valores elevados de m , a probabilidade de fratura torna-se unitária apenas em um estreito intervalo em torno do parâmetro de escala P_0 .

Os valores da média e da variância dos dados são calculados respectivamente por [77]:

$$\mu_{P_f} = P_0 \Gamma \left(\frac{1}{m} + 1 \right) \quad (2.20)$$

$$\sigma_{P_f}^2 = P_0^2 \left\{ \Gamma \left(\frac{2}{m} + 1 \right) - \left[\Gamma \left(\frac{1}{m} + 1 \right) \right]^2 \right\} \quad (2.21)$$

onde $\Gamma(x) = (x-1)!$ é uma função gama para um número real $x > 1$.

2.4. MATERIAIS LAMELARES

Os compostos lamelares pertencem a uma classe especial de materiais cristalinos bastante interessantes devido à sua estrutura ‘sui-generis’, a qual é construída a partir do empilhamento de unidades bidimensionais conhecidas como lamelas ao longo da direção basal (direção perpendicular às lamelas). A bidimensionalidade da lamela se refere à sua construção, isto é, dimensões macroscópicas ao longo das duas direções da lamela e dimensões muito reduzidas na direção basal. Os cristais lamelares possuem a estrutura de lamelas planas sobrepostas, de espessuras de ordem de grandeza de poucos diâmetros atômicos. No cristal (empilhamento das lamelas segundo uma ordem), as lamelas são ligadas umas às outras através de forças fracas e separadas por espaçamentos conhecidos como lacunas de Van der Waals (Figura 2.9). A superposição das lamelas, coerência do empilhamento, deslocamentos e rotações, dão origem aos diferentes polítipos de um material [78].

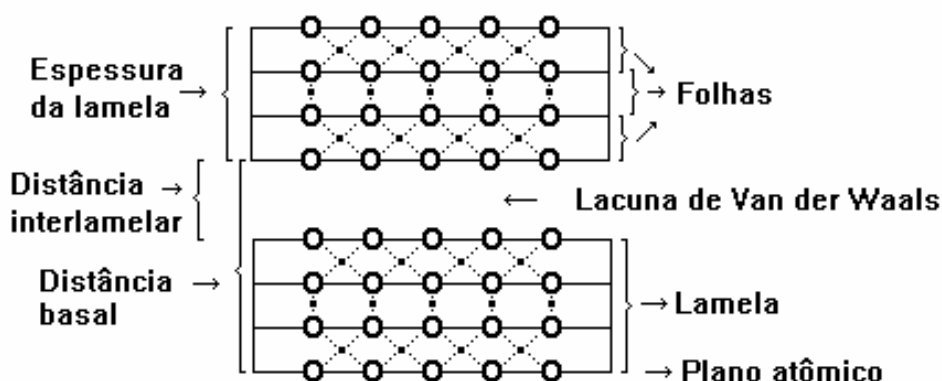


Figura 2.9 – Representação esquemática da estrutura de um cristal lamelar genérico.

Além do mais, como a estrutura apresenta diferentes arranjos atômicos ao longo da lamela e perpendicularmente às lamelas, as propriedades físicas e químicas dos compostos lamelares são notadamente anisotrópicas, ou seja, possuem diferentes propriedades em diferentes direções do cristal [23].

As lacunas de Van der Waals são populadas com sítios cristalograficamente definidos que podem ser ocupados com unidades hóspedes solvatadas ou não, constituindo os chamados compostos de intercalação ou compostos de interação hóspede/hospedeiro [79,80]. Nesse caso além das forças fracas entre as lamelas, interações com os íons

interlamelares e camadas de solvatação desempenham um fator importante para a estabilização desses sistemas.

O conhecimento das propriedades mecânicas e dos processos de fraturas em materiais lamelares é importante para que aplicações industriais desses materiais como lubrificantes sólidos e nanocompósitos possam ser melhor compreendidas [1,2].

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais de caracterização mecânica, microscopias e caracterização estrutural utilizadas neste trabalho. O procedimento experimental (preparação das amostras) utilizado em cada um dos materiais frágeis (lamelares e cerâmicos) estudados será apresentado individualmente nos demais capítulos subsequentes.

3.1. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica consiste em determinar os valores das propriedades mecânicas, elásticas (módulo de elasticidade), plásticas (dureza) e processos de fratura (tenacidade à fratura) dos materiais. Para a caracterização mecânica foram utilizados ensaios mecânicos de penetração: técnicas de microdureza e indentação instrumentada, ambos descritos na seção 2.1.1.

3.1.1 Indentação instrumentada

Pela técnica de indentação instrumentada a dureza e o módulo de elasticidade foram determinados em função da profundidade de penetração [11,17,35,47,81]. O equipamento utilizado nos ensaios foi um Nanoindenter[®] XP da MTS Systems Corporation, instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas, do Departamento de Física da UFPR. A faixa de aplicação em teste para as cargas mínima e máxima é de 10 μ N e 500 mN, respectivamente, com resolução de 0,5 μ N. Os limites práticos das profundidades de penetração mínima e máxima são de 5 nm e 40 μ m, respectivamente, com resolução de 0,5 nm. Um número máximo de até 12 ciclos de carregamento-descarregamento foi empregado. Os testes foram realizados em atmosfera com umidade de 50 % e temperatura ambiente de $22,0 \pm 0,5$ °C. Foram realizados um mínimo de 6 e um máximo de 100 testes de indentação dependendo dos materiais lamelares e cerâmicos estudados. Durante o ciclo

de indentação o tempo de carregamento típico foi de 15 s sendo 15 s o tempo para o descarregamento e entre o ciclo de carregamento e descarregamento a carga é mantida constante por um período de 10 s. As pontas utilizadas foram: Berkovich, Canto de Cubo, Esféricas e Plana. Os dados gerados nos ensaios são os valores das cargas aplicadas em função das profundidades de penetração nos ciclos de carregamento-descarregamento. A determinação da dureza e do módulo de elasticidade é feita pelo método de Oliver e Pharr descrito na seção 2.1.1.4 [11].

3.1.2 Calibração das pontas

Por mais que uma ponta piramidal do tipo Berkovich ou Canto de Cubo seja nova, esta possui certo grau de arredondamento e a extremidade da pirâmide nunca termina num átomo. Através da aproximação de Oliver e Pharr para a função área de contato projetada, a calibração dos indentadores piramidais foi efetuada pela expressão [11,17]:

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_7 h_c^{1/64} + C_8 h_c^{1/128}, \quad (3.1)$$

onde os coeficientes de C_0 a C_8 são constantes determinadas do processo de calibração.

A Figura 3.1 apresenta o gráfico do comportamento da dureza e do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato, obtidos através dos dados gerados de um ensaio de indentação instrumentada realizado com ponta Berkovich no padrão sílica amorfa. Com a utilização do programa TestWorks[®] 4 da MTS Systems Corporation [82], os coeficientes da equação (3.1) são ajustados, pois da literatura [11], a dureza e o módulo de elasticidade da sílica amorfa são iguais a 9 GPa e 72,3 GPa respectivamente. Para este exemplo de calibração, foram efetuadas 16 indentações com 10 ciclos de carregamento-descarregamento em cada uma e a função área de contato ajustada foi $A(h_c) = 24,5h_c^2 + 300h_c + 1400h_c^{1/2}$.

Os raios das pontas esféricas foram determinadas através do ajuste do gráfico da relação de Hertz do contato elástico, dada por [46,64]:

$$P = \frac{4}{3} \sqrt{RE_r} h^{3/2}, \quad (3.2)$$

onde P é a carga aplicada, R é o raio da esfera, E_r é o módulo de elasticidade reduzido e h é a profundidade de penetração. A Figura 3.2 apresenta o gráfico do comportamento dos valores dos raios das duas pontas Esféricas de diferentes dimensões em função da profundidade máxima de penetração. Os valores desses raios foram obtidos através dos dados gerados de um ensaio de indentação instrumentada realizado nos padrões sílica amorfa e vidro comercial alcalino, os quais possuem módulo de elasticidade iguais a 72,3 GPa e 70 GPa respectivamente.

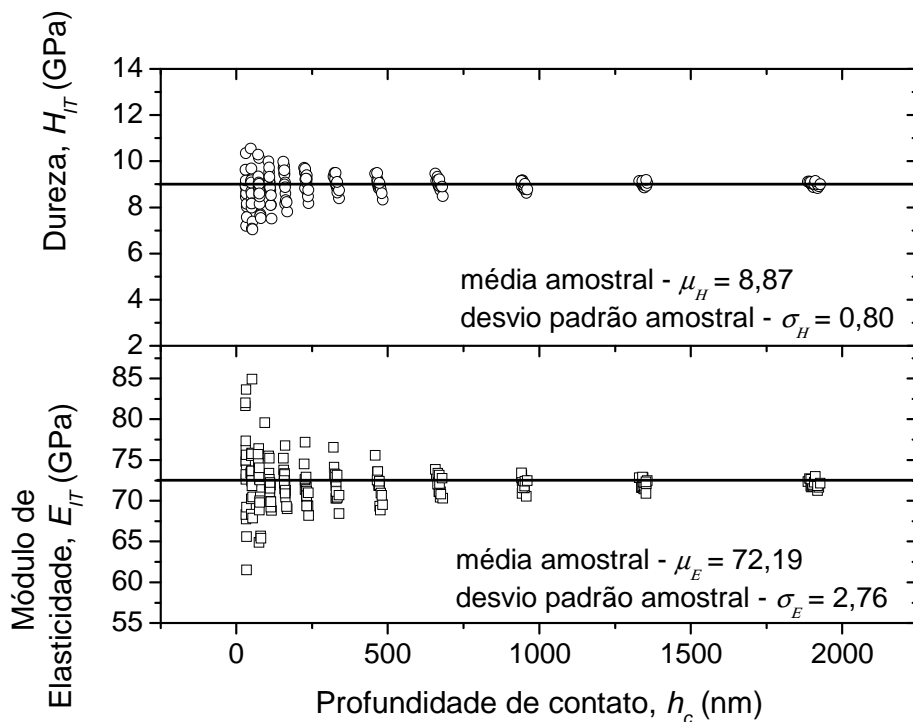


Figura 3.1 – Dureza e módulo de elasticidade em função da profundidade de contato de ensaios de indentação instrumentada realizados no padrão sílica amorfa.

O raio da ponta plana foi determinado através da medida do diâmetro da região plana do indentador através de uma imagem de microscopia eletrônica de varredura, e utilizando o programa analisador de imagens UTHSCSA ImageTool [83]. Para as calibrações das duas pontas esféricas e uma plana, o padrão sílica amorfa foi utilizado, sendo que 16 indentações com 1 ciclo de carregamento-descarregamento foram empregados.

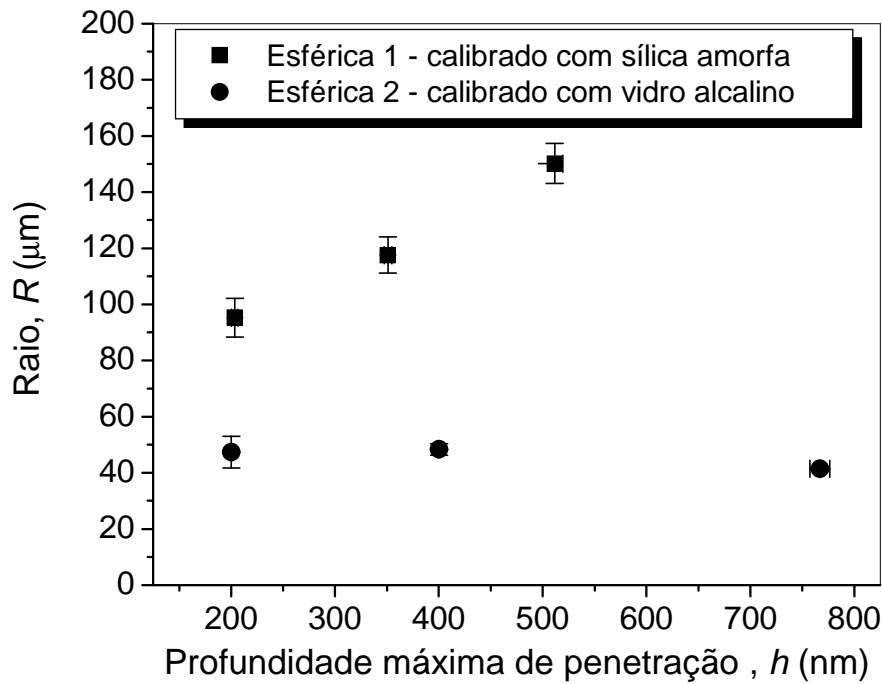


Figura 3.2 – Raios das duas pontas Esféricas de diferentes dimensões em função da profundidade máxima de penetração.

3.1.3 Fraturas induzidas por indentação instrumentada

Eventos de fratura ocorrem pela aplicação da carga em ensaios de indentação instrumentada. Na sua grande maioria eles se manifestam através de degraus na curva de carregamento produzindo descontinuidades abruptas durante a aplicação da carga e são chamados de “pop-ins”. A Figura 3.3(a) apresenta um exemplo de uma curva de carregamento da carga aplicada em função da profundidade de penetração (P vs. h), de um teste de indentação realizado com ponta Berkovich no material semiconductor seleneto de gálio, onde dois “pop-ins” foram detectados e são indicados pelas setas e pelos números 1 e 2. Outros eventos de fratura, como a ruptura de dezenas de lamelas, são mais difíceis de detectar, uma vez que eles produzem pequenas descontinuidades na curva de carregamento [84]. Dessa maneira, tais eventos de fraturas, os quais não eram bem definidos na curva de carregamento puderam ser melhor visualizados através da derivada da carga aplicada (dP/dh) em relação a profundidade de penetração como apresentado na Figura 3.3(b), onde os eventos (descontinuidades) são identificados pelas setas.

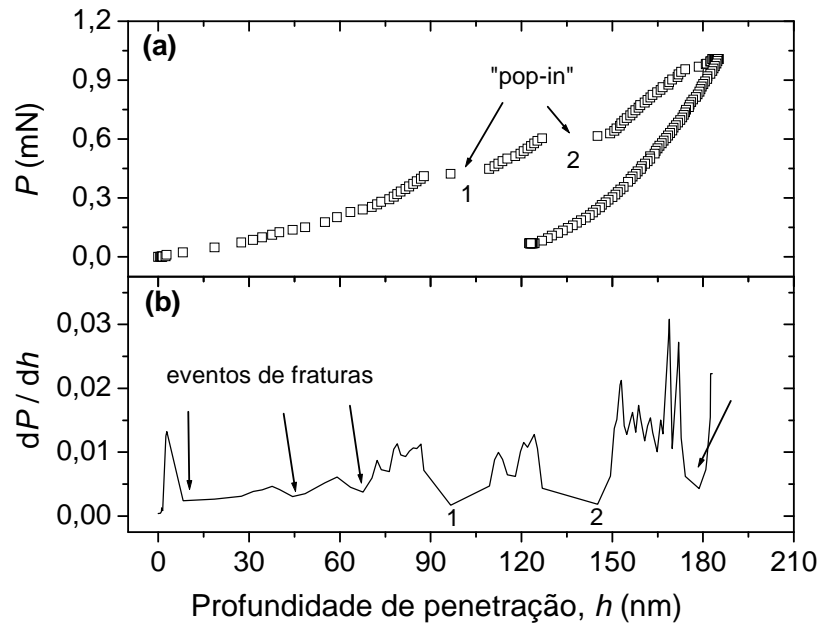


Figura 3.3 – Eventos de fratura (“pop-ins”) detectados em (a) na curva de carregamento-descarregamento para o seleneto de gálio. Em (b) a derivada (dP/dh) é apresentada.

O propósito desta análise foi mostrar como localizar as descontinuidades na curva de carregamento e na sua derivada a fim de determinar os valores de cargas aplicadas em que os eventos de fraturas ocorreram. Para a análise dos processos de fratura, os testes de indentação instrumentada nos materiais lamelares (grafite, caulinita e ‘pseudo-lamelar’ cianita) foram realizados com um NanoIndenter[®] XP. As pontas utilizadas para estudar os eventos de fraturas foram: Berkovich, Canto de Cubo e Plana. Uma análise detalhada das imagens dessas indentações foi efetuada para correlacionar os eventos de fratura nas curvas de carga aplicada em função da profundidade de penetração com as fractografias correspondentes obtidas por técnicas de microscopia.

3.1.4 Fraturas induzidas por microdureza Vickers

Para a realização dos testes de microdureza Vickers e estudar os eventos de nucleação e formação de trincas, um segundo microdurômetro instalado no Laboratório de Física de Materiais, do Departamento de Física da UEPG foi utilizado. Este equipamento consiste da adaptação da estrutura de um microscópio ótico utilizando a sua mecânica de precisão e peças usinadas para a sua adaptação [85]. Os testes foram realizados ao ar e em temperatura de 25 °C. A carga máxima aplicada pelo equipamento é de 40 N, a qual é

mantida constante por um período que o usuário desejar, pois o tempo é controlado manualmente por um cronômetro. Os padrões de trincas formados nas impressões residuais são visualizados pelas técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

3.2. MICROSCOPIA

Para complementar as informações dos resultados obtidos dos ensaios mecânicos de penetração, as técnicas de microscopia foram fundamentais neste trabalho. As informações investigadas foram: visualização da superfície da amostra antes do ensaio mecânico, visualização da impressão residual deixada pelo indentador, verificação de fraturas ocorridas nas indentações e levantamento da rugosidade média superficial do material. E também, neste capítulo, serão apresentadas as imagens das pontas utilizadas nos testes de indentação instrumentada.

3.2.1 Microscopia óptica

Neste trabalho foi utilizado o microscópio ótico Olympus modelo BX-51 instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR. O equipamento opera nos modos de transmissão e reflexão, e possui um conjunto de polarizadores para melhor visualização das imagens. Através de uma câmera acoplada ao microscópio e conectada a um computador, as imagens foram capturadas e digitalizadas com a utilização do programa Image-Pro Express. A Figura 3.4 apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica de duas pontas Esféricas de diferentes raios que foram utilizadas nos ensaios de indentação instrumentada.

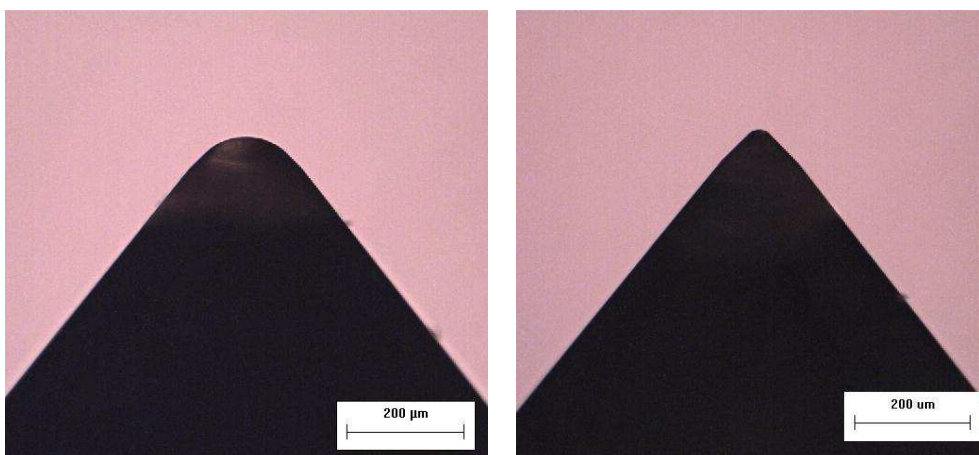


Figura 3.4 – Imagens obtidas por microscopia óptica. Pontas esféricas de raios em (a) maior e (b) menor.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a visualização mais detalhada da superfície e das impressões residuais, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada. A principal vantagem é que a profundidade de campo é maior, obtendo imagens com melhor resolução, o que é fundamental para a análise das fraturas. Neste trabalho foram utilizados dois microscópios eletrônicos, sendo o primeiro um Jeol modelo JSM-6360 LV instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR e o segundo um Shimadzu modelo SSX-550 instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro Interdisciplinar de Pesquisas e Pós-Graduação da UEPG. As amostras não condutoras foram recobertas com uma camada condutora de ouro. Imagens com o feixe de elétrons secundários e elétrons retroespalhados (secundários – imagem padrão, retroespalhados – composição e topografia) foram obtidas. A Figura 3.5 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das pontas Berkovich (Figura 3.5(a)), Canto de Cubo (Figura 3.5(b)) e Plana (Figura 3.5(c)) utilizadas nos ensaios de indentação instrumentada.

3.2.3 Microscopia de força atômica

Informações quantitativas da rugosidade média dos materiais investigados foram obtidas por esta técnica. Neste trabalho foi utilizado o microscópio de força atômica Shimadzu modelo SPM-9500J3 instalado no Laboratório de Microscopia de Força Atômica do Departamento de Física da UFPR. As imagens topográficas tridimensionais foram obtidas nos modos contato e dinâmico. Através de análises das imagens utilizando o programa SPM-9500 [86], a rugosidade média R_a e o seu desvio padrão R_{ms} foram estimados. A rugosidade média R_a foi determinada usando a expressão [86,87]:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx, \quad (3.3)$$

onde $z(x)$ é a altura das asperidades superficiais abaixo de uma linha média e L é a distância analisada. O desvio médio quadrático ou desvio padrão R_{ms} das alturas das asperidades é definido por [86,87]:

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2 dx}. \quad (3.4)$$

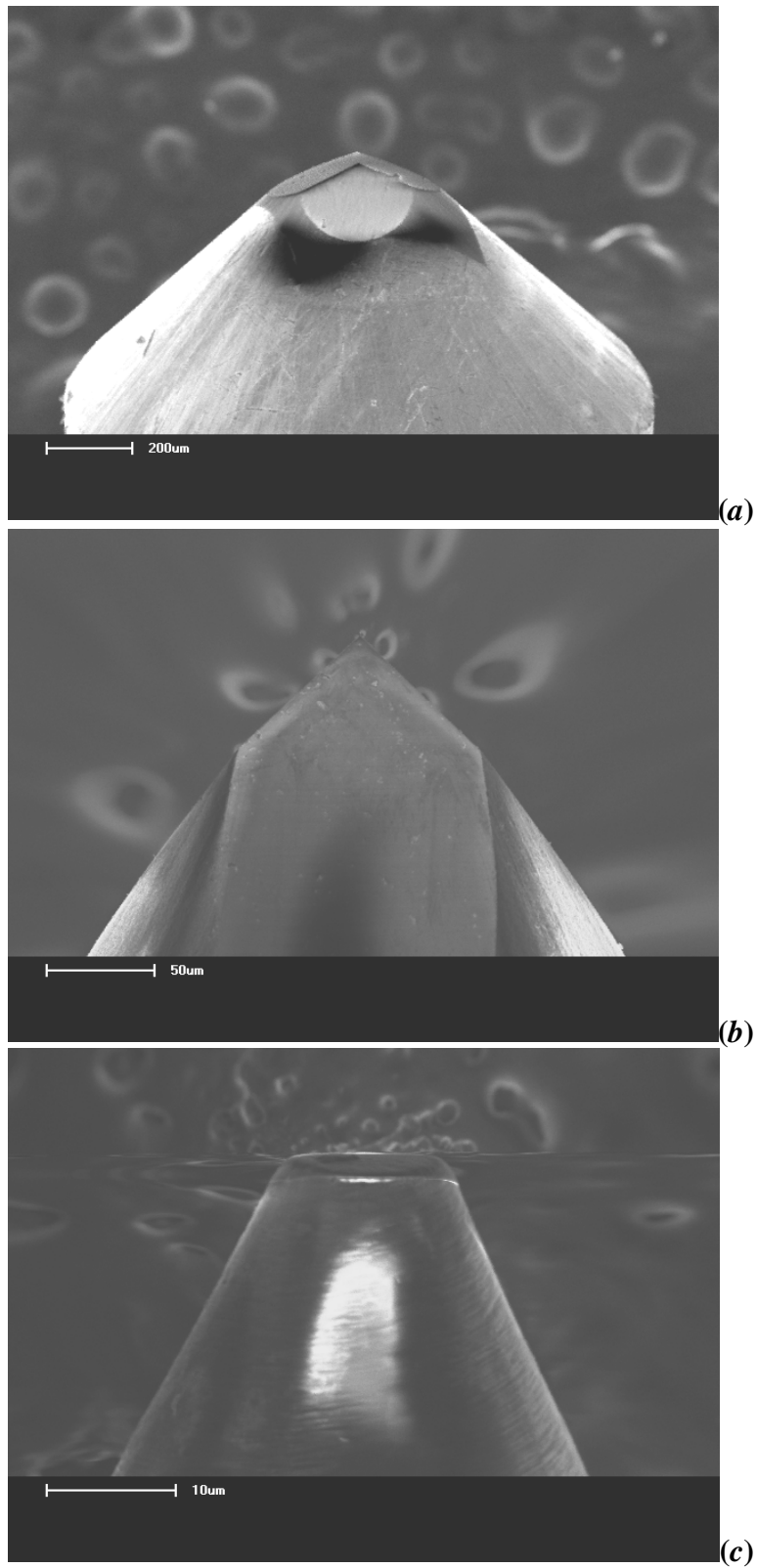


Figura 3.5 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Em (a) ponta Berkovich, (b) ponta Canto de Cubo e (c) ponta Plana.

3.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Com o objetivo de verificar e confirmar a estrutura de alguns dos materiais investigados, as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho foram utilizadas. Informações com relação à orientação dos planos cristalográficos e à determinação de grupos funcionais de um material padrão foram investigadas.

3.3.1 Difração de raios – X

Para a realização das medidas de difratometria de raios-X, o difratômetro Shimadzu XDR 6000, instalado no Departamento de Química da UFPR foi utilizado. Para as amostras de cianita e amostras de caulinita padrão e tratadas termicamente nas temperaturas de 1100 °C e 1400 °C, o equipamento foi usado no modo de reflexão e operado com radiação Cu-K α com comprimento de onda $\lambda = 0,15418$ nm, velocidade de varredura de 1° min⁻¹, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A identificação dos planos cristalográficos foi efetuada comparando-se os resultados experimentais dos espectros de difração com as fichas padrões catalogadas no comitê de padrões de difração de raios-X (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards” - JCPDS).

3.3.2 Espectroscopia de infravermelho

As medidas dos espectros na região do infravermelho foram realizadas com o uso do espectrofotômetro Biorad FTS 35000GX, instalado no Departamento de Química da UFPR. Para as amostras de caulinita padrão e tratadas termicamente nas temperaturas de 1100 °C e 1400 °C, a técnica de pastilha de KBr foi utilizada. Para isso, cerca de 100 mg de KBr foram moídos com cerca de 1 mg de placas e as pastilhas analisadas por modo de transmissão. As medidas foram realizadas na faixa de 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e acumulação de 32 espectros.

CAPÍTULO 4

PROPRIEDADES MECÂNICAS E PROCESSOS DE FRATURA DA GRAFITE

Este capítulo apresenta o estudo de propriedades mecânicas e processos de fratura realizados com a grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG). A técnica de indentação instrumentada com diferentes geometrias de pontas é utilizada para estimar a dureza e módulo de elasticidade da grafite na direção normal ao plano basal. As limitações da técnica para a medição de propriedades mecânicas e o significado físico de dureza em um sistema lamelar são discutidas.

4.1. INTRODUÇÃO

A grafite é o exemplo típico mais conhecido de cristal lamelar, sendo uma forma cristalina do carbono. A estrutura da grafite é altamente ordenada com átomos de carbono dispostos em estrutura hexagonal plana formando lamelas sobrepostas, separadas entre si por uma distância que é cerca de 2,5 vezes maior que a distância entre dois átomos adjacentes de uma mesma lamela [23].

As hibridizações formadas pelos átomos de carbono são constituídas por combinações lineares das funções de onda dos átomos isolados (s , p_x , p_y e p_z), em direções bem determinadas [84]. Na situação de hibridização sp^2 três dos quatros elétrons de valência em cada átomo de carbono que formam uma mesma lamela são usados para produzir as ligações σ com os três vizinhos mais próximos, resultado de uma combinação linear dos estados s , p_x e p_y , com ângulos de 120° entre cada ligação. As ligações σ entre os átomos de carbono que formam uma mesma lamela é do tipo covalente, quimicamente mais forte do que a existente entre lamelas adjacentes. Além dessas, o orbital p_z forma ligações fracas π (tipo van der Waals) com o orbital p_z adjacente, as quais são perpendiculares ao plano formado pelas ligações σ . O elétron livre de valência que restou, compõe uma nuvem eletrônica que proporciona a grafite uma alta condutividade elétrica.

O coeficiente de condutividade elétrica da grafite é $1 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ paralelo ao plano das lamelas e $250 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ perpendicular ao plano das lamelas [23, 84, 88].

As ligações fracas π do tipo van der Waals entre as lamelas fazem com que as mesmas deslizem com muita facilidade uma sobre as outras por clivagem, e são responsáveis pela baixa dureza e propriedades lubrificantes da grafite [88]. A possibilidade de um material lamelar ser susceptível à intercalação por outros elementos ou compostos, gerando, por exemplo, os nanocompósitos, abre um campo interessante de aplicações industriais [6]. O processo de intercalação pode produzir mudanças significativas nas propriedades intrínsecas do cristal lamelar hospedeiro, tais como supercondutividade, transporte iônico e molecular, e nas propriedades mecânicas e tribológicas [89].

A Figura 4.1 apresenta a estrutura cristalina hexagonal da grafite, que possui os parâmetros de rede da célula unitária: $a = 2,4560 \text{ \AA}$, $b = 2,4560 \text{ \AA}$, $c = 6,6960 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [90]. O espaçamento entre as ligações C-C no plano hexagonal é de $1,415 \text{ \AA}$ (ligações forte) e o espaçamento entre os planos é de $3,354 \text{ \AA}$ (ligações fracas) [88,91].

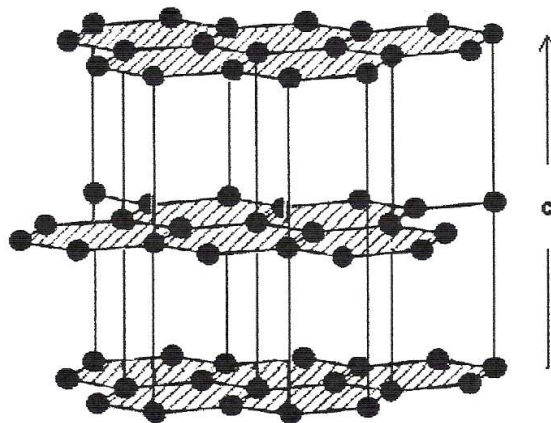


Figura 4.1 – Representação esquemática da estrutura cristalina da grafite. O plano de clivagem é perpendicular a c [23].

A grafite apresenta propriedades físicas e químicas que diferem significativamente de outros tipos de materiais cristalinos. Alguns trabalhos investigaram as propriedades mecânicas da grafite obtidas por testes de indentação na direção normal ao plano basal (monocristal). Esses trabalhos serão revisados a seguir para auxiliar nas discussões dos resultados.

Gupta e colaboradores (1992) [19] estudaram a resistência à penetração de revestimentos da grafite com espessuras de 250 a 500 nm depositados sobre substratos de silício e submetidos a bombardeamento com íons de Ar a uma dosagem de 10^{14} a 10^{16} íons cm^{-2} de 200 keV. Esses resultados demonstraram um aumento na resistência à penetração do indentador no revestimento bombardeado quando comparado com o revestimento normal (grafite depositado sobre silício). Pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, a amorfização do revestimento foi confirmada e esta é a causa para o aumento na resistência. Este trabalho não cita a ponta utilizada e nem a condição de carregamento.

Field e Swain (1996) [20] estudaram os processos de deformação na grafite pirolítico quando submetido aos ensaios de indentação com o uso de indentador esférico de raio de 10 μm . A grafite apresentou recuperação elástica com significante histerese no diagrama de carregamento-descarregamento, para uma carga máxima de 10 mN.

Kanari e colaboradores (1997) [21] estimaram o módulo de elasticidade da grafite em $10,7 \pm 4,6$ GPa a partir dos dados de rigidez elástica. Os testes de indentação instrumentada foram realizados com a ponta Berkovich e cargas aplicadas de 1 mN.

Richter e colaboradores (2000) [22] estimaram o módulo de elasticidade da grafite em 10,5 GPa, e observaram uma região predominantemente elástica no início da curva de carregamento para carga inferiores a 1 mN, antecedendo a ocorrência de eventos de fratura. Simulações numéricas da estrutura lamelar da grafite foram efetuadas para analisar o comportamento elástico e observar a distorção dos átomos de carbono abaixo da ponta piramidal, quando submetido a uma carga de 98 nN conforme apresentado na Figura 4.2. O modelo numérico é composto por 93.636 átomos de carbono.

Veiga (2001) [23] realizou testes de indentação instrumentada na grafite utilizando a ponta Berkovich para uma carga máxima de 5 mN, e observou uma regime elástico antes da ocorrência do primeiro evento de fratura (carga inferior a 1 mN). Os resultados desse estudo foram: dureza (H_{IT}) variando de 0,5 a 3,2 GPa, módulo de elasticidade (E_{IT}) variando de 6 a 14 GPa, coeficiente de restituição elástica (C_e) igual a 0,39 (para 5 mN) e parâmetro de correção do empilhamento (ϕ) igual 1,05 (para 10 mN). O valor da dureza deve ser corrigido dividindo-se o valor obtido por ϕ^2 e o valor do módulo de elasticidade, por ϕ .

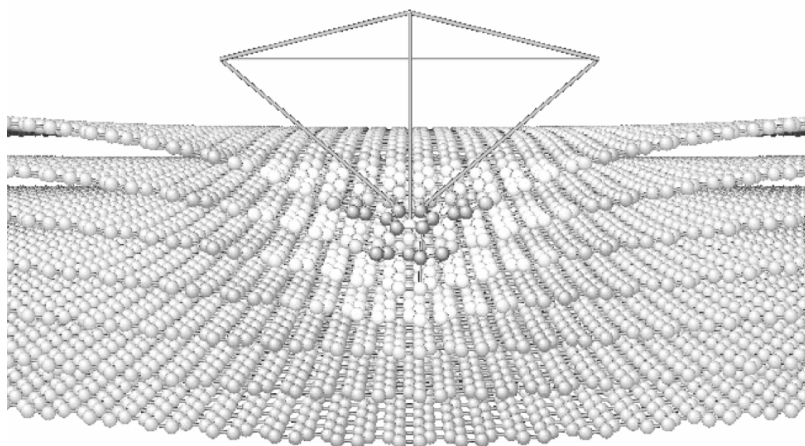


Figura 4.2 – Imagem de simulação numérica mostrando a distorção da rede cristalina da estrutura lamelar da grafite submetida a teste de indentação. Figura ilustrativa e adaptada de Richter e colaboradores [22].

Sakai e Nakano (2003) [24] verificaram a dependência da geometria do indentador na curva de carregamento-descarregamento (P vs. h), considerando um valor de carga máxima constante. Diferentes comportamentos dos mecanismos de elasticidade e plasticidade na curvas P vs. h foram verificados para pontas piramidais e esféricas de diferentes ângulos (face da ponta com a superfície da amostra) e raios respectivamente. No caso das pontas piramidais, para carga máxima aplicada inferior a 2 mN foi verificada histerese no diagrama $P^{1/2}$ vs. h a qual está relacionada, segundo os autores, com a mobilidade reversível (parcial ou total) de discordâncias no plano basal.

Barsoum e colaboradores (2004) [26,27] investigaram os processos de deformação elasto-plástica na grafite, quando submetido ao ensaio de indentação instrumentada com o uso de indentadores esférico e piramidal (ponta Berkovich). Nesse trabalho foi efetuada a confirmação experimental do modelo bidimensional de Frank e Stroh [92], correspondente à tensão crítica para a geração e mobilidade de discordâncias, o qual é esquematizado na Figura 4.3. Na parte (a), a seta indica o círculo que contém a formação de pares de discordâncias através dos planos basais, e que são formados em uma tensão de cisalhamento igual a 0,17 GPa. Neste estágio o diagrama elástico não-linear P vs. h é reversível. Na parte (b), ocorre um amolecimento da grafite devido à mobilidade de discordâncias, num valor de tensão aproximado de 0,55 GPa e também pode ocorrer a ruptura dos planos basais (fratura de lamelas) perpendicularmente à direção de aplicação de carga. Em (c), com o descarregamento do indentador, ocorre o alívio das tensões mecânicas e a formação de delaminação interlamelar. O volume micro-fraturado indica a

ocorrência de ruptura de ligações fracas π (tipo van der Waals). Recarregando o indentedor na mesma posição e sob as mesmas condições de carga, o estágio comentado na parte (a) é repetido.

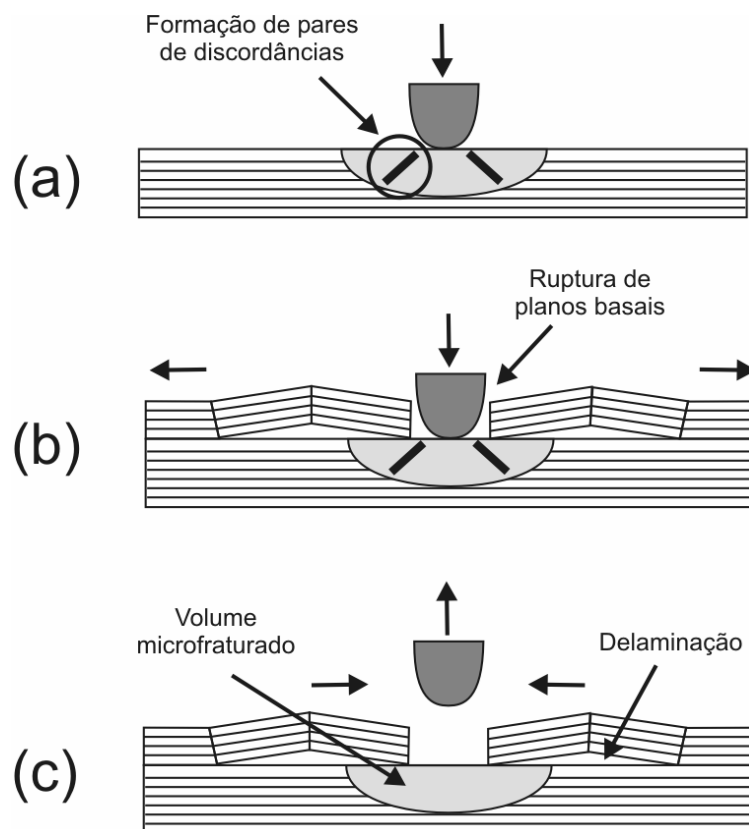


Figura 4.3 – Representação esquemática do modelo de Frank e Stroth [93]. Em (a) formação dos pares de discordâncias, em (b) ruptura dos planos basais e em (c) formação de delaminação interlamelar. Figura ilustrativa e adaptada de Murugaiah [25].

Eventos de fratura (chamados de “pop-ins”) foram detectados nas curvas de carregamento utilizando a ponta Berkovich e a interpretação para a fratura de lamelas na direção da aplicação da carga foi feita através de mecanismos de mobilidade de discordâncias. Delaminações entre as lamelas foram observadas nas impressões residuais das indentações através de imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Com base nos trabalhos descritos na literatura, o objetivo deste capítulo foi estudar as propriedades mecânicas e os processos de fratura da grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG) na direção normal ao plano basal, utilizando a técnica de indentação instrumentada, e com diferentes geometrias de pontas (piramidais, esféricas e plana). As limitações do método de Oliver e Pharr [11,93] para a determinação dos valores das propriedades mecânicas de materiais lamelares por indentação instrumentada serão

investigados. Os resultados obtidos serão discutidos conforme os mecanismos de plasticidade e fratura exibidos pela grafite, quando submetido a um teste de indentação.

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A amostra da grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG), na dimensão de $10 \times 10 \times 1$ mm, foi adquirida da empresa SPI Supplies [94], e conforme a certificação do fabricante possui um grau de pureza de 99,99 %.

Antes da realização dos ensaios mecânicos de penetração utilizando a técnica de indentação instrumentada, a amostra da grafite foi visualizada em um microscópio óptico. A Figura 4.4(a) mostra que a amostra apresenta algumas irregularidades superficiais, os quais devem ser eliminados para diminuir a sua rugosidade superficial. Para obter uma superfície plana e limpa, uma fita adesiva é colada na superfície da amostra. Após a retirada da fita, por efeito de clivagem várias camadas superficiais (planos lamelares) são removidas. Uma nova visualização da amostra por microscopia óptica é feita para analisar se, com este procedimento, uma superfície plana e limpa (informação qualitativa) é obtida. A Figura 4.4(b) mostra que o procedimento de limpeza superficial da amostra foi eficiente, sendo que a amostra pôde ser submetida aos ensaios de indentação instrumentada.

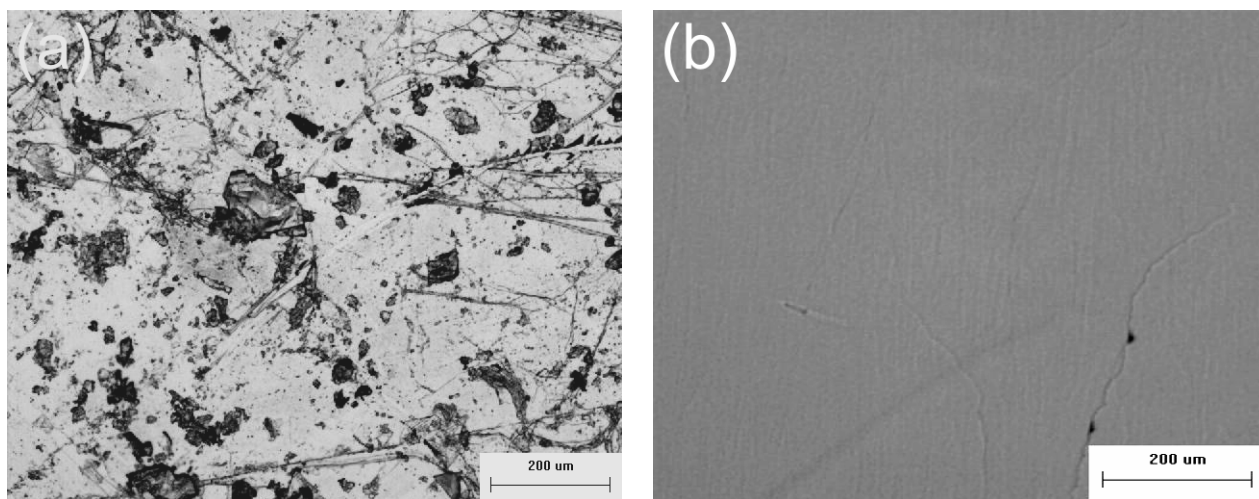


Figura 4.4 – Imagens de microscopia óptica das superfícies da amostra da grafite. Em (a) antes e em (b) após o procedimento de limpeza. As barras denotam 200 μm .

Os testes de indentação instrumentada feitos na direção normal ao plano basal da amostra da grafite (perpendicularmente as lamelas) foram realizados com a utilização de diferentes geometrias de pontas: piramidal (Berkovich e Canto de Cubo), esférica (com raios de 48 e 117 μm) e plana (com raio de 6,5 μm). Os testes de indentação com as

diferentes pontas foram realizados com cargas aplicadas variando no intervalo de 0,3 para 600 mN, correspondendo a ciclos completos de carregamento-descarregamento variando no intervalo 1 para 10. O número de medidas realizadas na amostra foram de, no mínimo, 9 e, no máximo, 100, dispostos em cada experimento de indentação instrumentada em diferentes matrizes de indentações (3×3 , 4×4 , 6×6 e 10×10).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3.1 Caracterização mecânica obtida com diferentes pontas

A dependência da dureza (H_{IT}) e do módulo de elasticidade (E_{IT}) da grafite, em função da geometria das pontas apresentadas no Capítulo 3 são apresentadas, respectivamente, nas Figura 4.5(a-b). As condições dos testes foram: carga máxima aplicada de 10 mN, 1 ciclo de carregamento-descarregamento e 16 testes de indentação (dispostos em matriz 4×4). Os valores de H_{IT} variam de 0,06 a 0,23 GPa, enquanto que os valores de E_{IT} variam de 3,1 a 6,9 GPa em função da geometria da ponta utilizada no teste de indentação. Esses valores foram determinados com o método de Oliver e Pharr [11,93].

Os valores médios de H_{IT} medidos com as diferentes geometrias de pontas e com carga aplicada de 10 mN são: 0,20 GPa (Esférica $R = 48 \mu\text{m}$) 0,07 GPa (Esférica $R = 117 \mu\text{m}$), 0,23 GPa (Berkovich) e 0,06 GPa (Canto de Cubo). Sob as mesmas condições, os valores médios de E_{IT} são: 5,5 GPa (Esférica $R = 48 \mu\text{m}$) 3,6 GPa (Esférica $R = 117 \mu\text{m}$), 6,9 GPa (Berkovich) e 3,1 GPa (Canto de Cubo).

A análise de variância com nível de significância de 0,05 mostrou que os valores médios de H_{IT} e E_{IT} são significativamente diferentes. Este resultado mostra que os valores determinados para a dureza e o módulo de elasticidade dependem da forma geométrica do indentador, mesmo sendo medida em carga constante. No entanto, considerando as discrepâncias entre os valores de dureza e módulo de elasticidade medidos com diferentes indentadores, os resultados deste trabalho estão em concordância com os resultados obtidos com a ponta Berkovich dos trabalhos de Kanari e colaboradores [21] ($E_{IT} = 10,7$ GPa), Richter e colaboradores [22] ($E_{IT} = 10,5$ GPa) e Veiga [23] (H_{IT} variando de 0,5 a 3,2 GPa e módulo de elasticidade E_{IT} variando de 6 a 14 GPa).

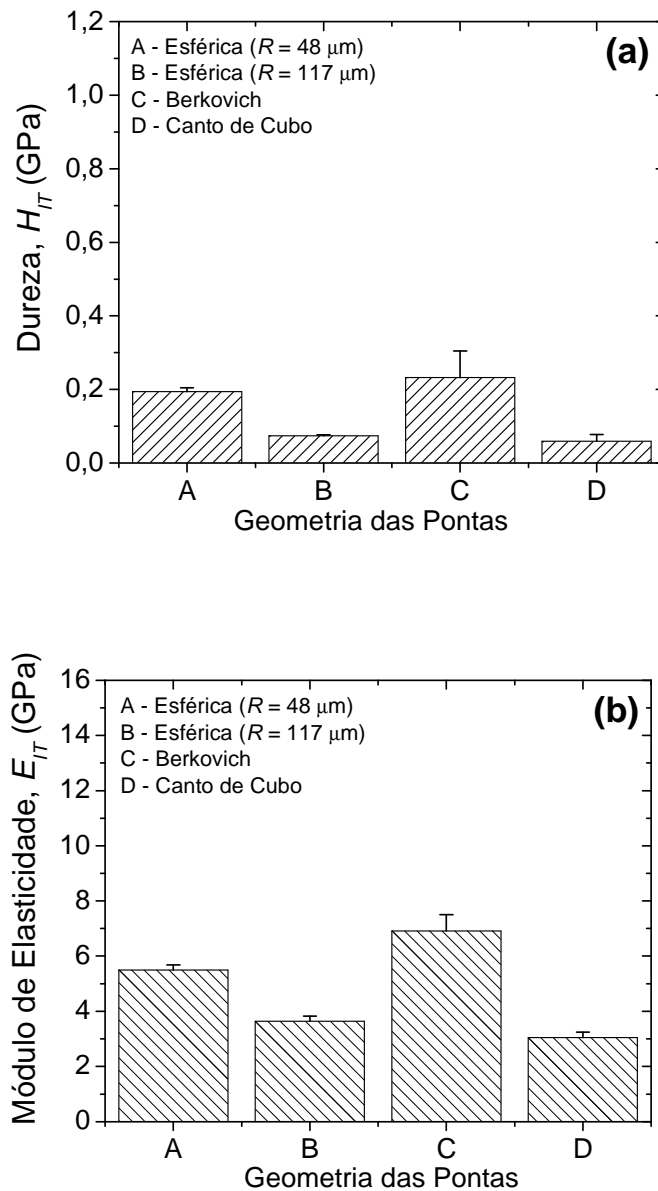


Figura 4.5 – Propriedades mecânicas da grafite obtidas com o método de Oliver e Pharr, para uma carga aplicada de 10 mN. Em (a) é mostrado o comportamento da dureza e em (b) do módulo de elasticidade em função da geometria das pontas.

A Figura 4.6 apresenta o comportamento típico das curvas de carga aplicada em função da profundidade de penetração (P vs. h) do teste de indentação, correspondentes aos dados da Figura 4.5, para cada geometria de ponta utilizada.

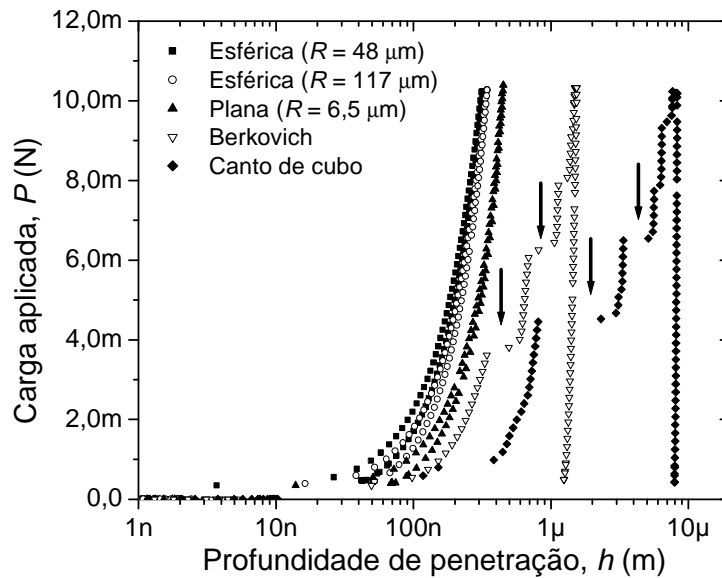


Figura 4.6 – Curvas típicas de carga aplicada em função da profundidade de penetração obtida por indentação instrumentada realizada na direção normal ao plano basal, para diferentes geometrias de pontas.

Os valores médios aproximados das profundidades de penetração máxima alcançadas pelas pontas de diferentes geometrias em ordem crescente foram de 330 nm (Esféricas de $R = 117$ e $48 \mu\text{m}$), 440 nm (Plana de $R = 6,5 \mu\text{m}$), 1500 nm (Berkovich) e 8160 nm (Canto de Cubo). As pontas de geometria esférica e plana apresentaram comportamento predominantemente elástico, enquanto que as pontas piramidais apresentaram comportamento combinado de plasticidade e fratura. Os eventos de fratura (“pop-in”) são indicados pelas setas na curva P vs. h , e estão relacionados com rupturas de planos basais, ou seja, de planos lamelares. Cada indentador possui um limiar de carga para a ocorrência de eventos de fratura (ruptura de lamelas), e no caso da Figura 4.6, para os indentadores piramidais, este limiar foi ultrapassado. Para os dois indentadores esféricos e o de geometria plana, este limiar não foi alcançado e o material apresentou recuperação elástica.

4.3.2 Eventos de fratura na curva P vs. h obtidos com diferentes pontas

Para explicar as discrepâncias apresentadas entre os valores de H_{IT} e E_{IT} (Figura 4.5), as curvas P vs. h da Figura 4.6 são comparadas individualmente com as soluções elásticas correspondentes a cada geometria de ponta, conforme mostrará a Figura 4.7. As soluções elástico-lineares que relacionam a carga aplicada (P) em função da profundidade

de penetração (h) para as pontas de geometria esférica, plana e cônica são dadas respectivamente por [50,95]:

$$P = \frac{4}{3} R^{1/2} E_r h^{3/2}, \quad (4.1)$$

$$P = 2RE_r h, \quad (4.2)$$

$$P = \frac{2}{\pi} (\tan \alpha) E_r h^2 \quad (4.3)$$

onde R é o raio das duas pontas esféricas na equação (4.1) e o raio da ponta plana na equação (4.2), E_r é o módulo de elasticidade reduzido (ver equação (2.14)) e α é o semi-ângulo interno entre as faces da ponta cônica, e assume os valores de $70,3^\circ$ e $42,28^\circ$ para as pontas Berkovich e Canto de Cubo respectivamente. Nas equações (4.1-4.3) foi assumido o valor elástico-linear de 36,5 GPa para o módulo de elasticidade da grafite [26].

As Figuras 4.7(a-c) apresentam as curvas de P vs. h para as geometrias esférica e plana em comparação com as soluções elásticas teóricas apresentadas pelas equações (4.1) e (4.2). Como pode ser observado, o sistema de indentação instrumentado não detecta eventos de fratura na curva de carregamento (“pop-in”) quando a grafite é penetrado pelas duas pontas esféricas e uma plana. As soluções elástico-lineares não apresentam boa concordância com as curvas experimentais P vs. h . Portanto, será analisado o mecanismo de plasticidade envolvido.

No critério de Tresca, o escoamento plástico ocorre quando a tensão de cisalhamento máxima (τ_{\max}) atinge um valor igual à metade do valor da tensão de escoamento em cisalhamento (σ_{ys}), ou seja, $\tau_{\max} = \sigma_{ys}/2$ [96]. A grandeza τ_{\max} (tensão de Tresca) é diretamente proporcional à pressão média de contato (p_m). Da teoria de contato de Hertz, τ_{\max} pode ser expressa em termos do módulo de elasticidade (E), do raio do indentador (R) e da profundidade de penetração (h), como segue [97]:

$$\tau_{\max} = 0,465 p_m = 0,197 E \sqrt{\frac{h}{R}}. \quad (4.4)$$

O valor de E é igual a 36,5 GPa para a grafite [26], enquanto que os valores máximos de h são iguais a 316 e 343 nm (Figuras 4.7(a-b)), correspondentes aos indentadores com valores de R iguais a 48 e 117 μm respectivamente. Substituindo esses valores na equação (4.4), encontram-se os valores de τ_{max} iguais a 0,58 e 0,38 GPa, correspondentes às pontas esféricas das Figuras 4.7(a-b), respectivamente. Estes resultados mostram que o mecanismo de plasticidade está envolvido e será discutido abaixo.

Com base nas verificações experimentais realizadas por Barsoum e colaboradores [26,27], esta mesma discrepância com o modelo elástico-linear foi observada em diagramas tensão-deformação, a partir de dados de indentação com ponta esférica de raio igual a 13,5 μm . O mecanismo de plasticidade envolvido está relacionado respectivamente com a formação e a mobilidade de pares de discordâncias através dos planos basais quando as tensões de cisalhamento são iguais a 0,17 e 0,28 GPa. Além do mais, os resultados da Figura 4.7(a-b) concordam com a previsão do modelo teórico de Frank e Stroh [92], e os resultados deste trabalho para as pontas esféricas (equação (4.4)) indicam um comportamento elástico não-linear reversível dos dados das curvas P vs. h .

As Figuras 4.8(a-b) apresentam as curvas de P vs. h para a geometria piramidal em comparação com a solução elástica teórica apresentada pela equação (4.3). Nesta situação, pode ser observado que o sistema de indentação detecta eventos abruptos de fratura na curva de carregamento (“pop-in”) da grafite, para testes de indentação com as pontas piramidais. Antes da ocorrência do primeiro evento de fratura, a solução elástico-linear apresenta boa concordância com as curvas experimentais P vs. h , principalmente no início do carregamento, como previstos por Veiga [23]. Ultrapassado o limite elástico, ocorre uma transição para o regime elasto-plástico com a formação e movimentação de discordâncias. Na sequência, com o aumento da carga aplicada, o mecanismo predominante passa a ser a ocorrência de eventos de fratura. Os extensos degraus são eventos de fratura (“pop-ins”) formados nas curvas da Figura (4.8), e estão relacionados com a fratura de lamelas geradas pela ativação de ligações químicas [98], devido às elevadas tensões na região abaixo da ponta do indentador, de forma que a carga crítica para a propagação de uma trinca é alcançada [72].

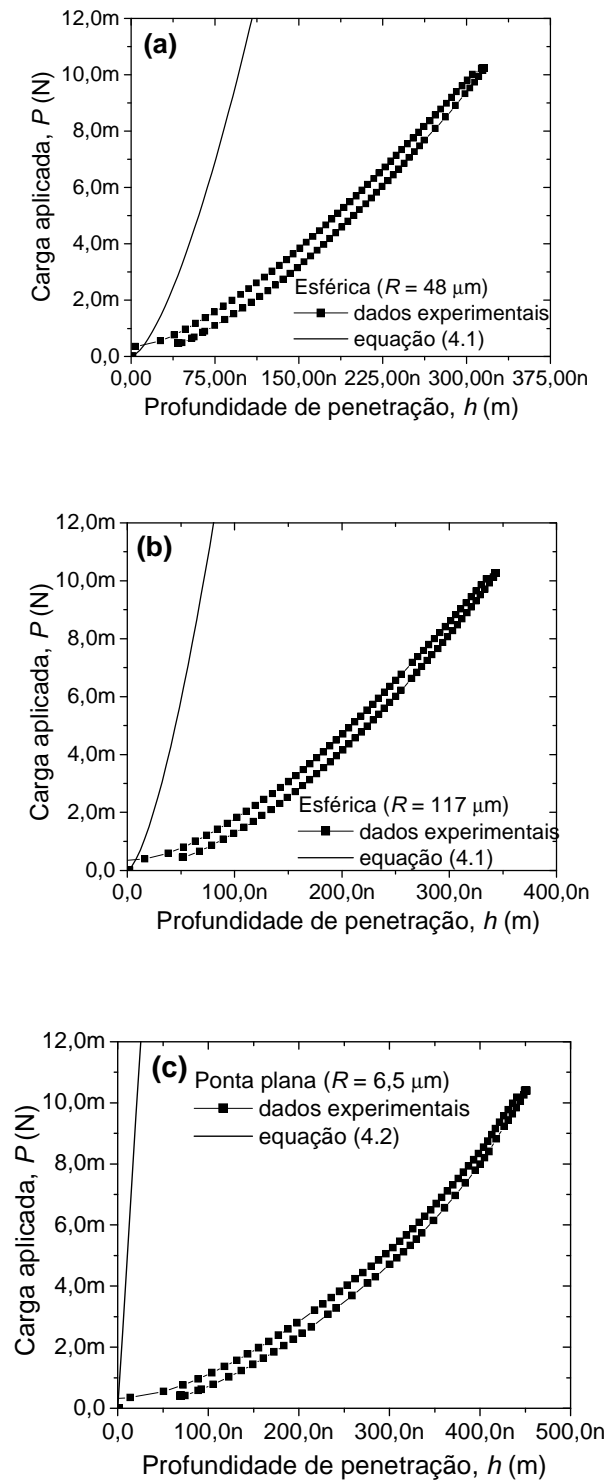


Figura 4.7 – Curvas típicas de carga aplicada em função da profundidade de penetração obtida por indentação instrumentada realizada na direção normal ao plano basal. Em (a) ponta esférica de $R = 48 \mu\text{m}$, em (b) ponta esférica de $R = 117 \mu\text{m}$ e em (c) ponta plana de $R = 6,5 \mu\text{m}$.

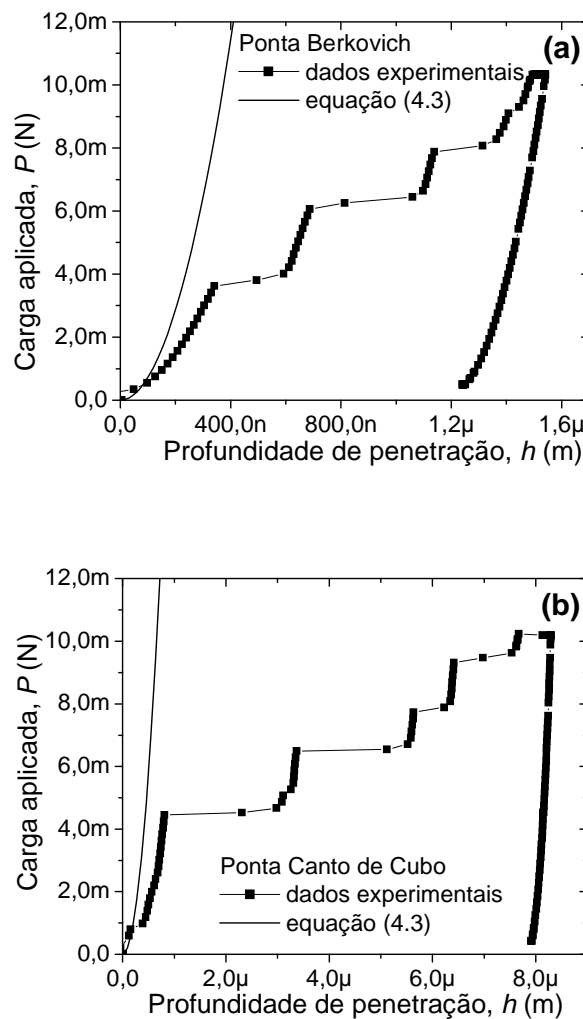


Figura 4.8 – Curvas típicas de carga aplicada em função da profundidade de penetração obtida por indentação instrumentada realizada na direção normal ao plano basal. Em (a) ponta Berkovich e em (b) ponta Canto de Cubo.

Os eventos de fratura (“pop-ins”) na curva de carregamento durante os testes de indentação instrumentada é uma característica de materiais lamelares. “Pop-ins” já foram observados em materiais lamelares tais como no disulfeto de nióbio intercalado com cátions hidratados (2H-NbS_2) [29], nos semicondutores selenetos de gálio e índio [31], em cristais lamelares de iodeto de chumbo [30] e na grafite [26]. Os “pop-ins” também foram observados para cristais MgO [99], nos semicondutores GaAs e Si [100], niobato de lítio [101], tetraborato de lítio [102], monocristais de Cr_3Si [103] e nos filmes finos de GaN [104] e InGaN [105]. Em materiais não lamelares, os autores sugerem que a geração e o aumento de discordâncias através de fontes de Frank-Read são os mecanismos de plasticidade predominantemente envolvidos e relacionados com a ocorrência do “pop-in” na curva de carregamento da indentação instrumentada. Na grafite, o mecanismo de plasticidade

envolvendo a mobilidade de discordâncias está presente (ver Figura 4.3) [25-27,92], mas a energia envolvida é menor que energia armazenada pelo sistema para gerar um “pop-in”, como verificado por Veiga e Lepienski (2002) [30].

4.3.3 Trabalho de indentação com diferentes pontas

Partindo da definição de trabalho (W) da mecânica clássica, este conceito pode ser aplicado para a mecânica do contato em um teste de indentação instrumentada através da definição:

$$W = \int P dh . \quad (4.5)$$

Durante o teste de indentação, este trabalho é transformado em energia de deformação elástica (U_e), energia dissipada devido à deformação plástica (U_{pl}), energia dissipada devido à fratura (U_{fr}) e energia térmica (D), ou [48]:

$$W = U_e + U_{pl} + U_{fr} + D . \quad (4.6)$$

A energia de deformação elástica é reversível enquanto que as outras contribuições são irreversíveis. A energia dissipada durante um ciclo completo de carregamento-descarregamento é igual a:

$$W_{irr} = U_{pl} + U_{fr} \quad (4.7)$$

que é equivalente a área entre as curvas de carregamento e descarregamento. Neste caso, a energia térmica foi negligenciada. A energia irreversível é um dado importante para efetuar um balanço energético e verificar a possibilidade de ocorrência de fenômenos como quebra de ligações químicas, formação de discordâncias e eventos de fratura (trincas). Por um processo de integração numérica é possível determinar as energias U_e , U_{pl} e U_{fr} .

O coeficiente de restituição elástica (C_e) definido por [11,23]:

$$C_e = \frac{U_e}{W} \quad (4.8)$$

é um dado a mais para a caracterização de materiais, e está relacionado com o percentual de recuperação elástica do material.

As Figuras 4.9(a-b) apresentam respectivamente os resultados dos cálculos efetuados do trabalho mecânico de indentação e do coeficiente de restituição elástica, correspondentes às curvas P vs. h dos dados da Figura 4.4, em função da geometria das pontas. Na Figura 4.9(a), a energia elástica é baixa e pode ser considerada uma constante quando a geometria de ponta é variada, porque sua variação indicada no gráfico (1,24-1,55 nJ) é pequena comparada com energia irreversível, para a carga aplicada de 10 mN. Este resultado é coerente, pois a rigidez elástica do material é uma propriedade mecânica que deve ser independente da forma de como é medida [106].

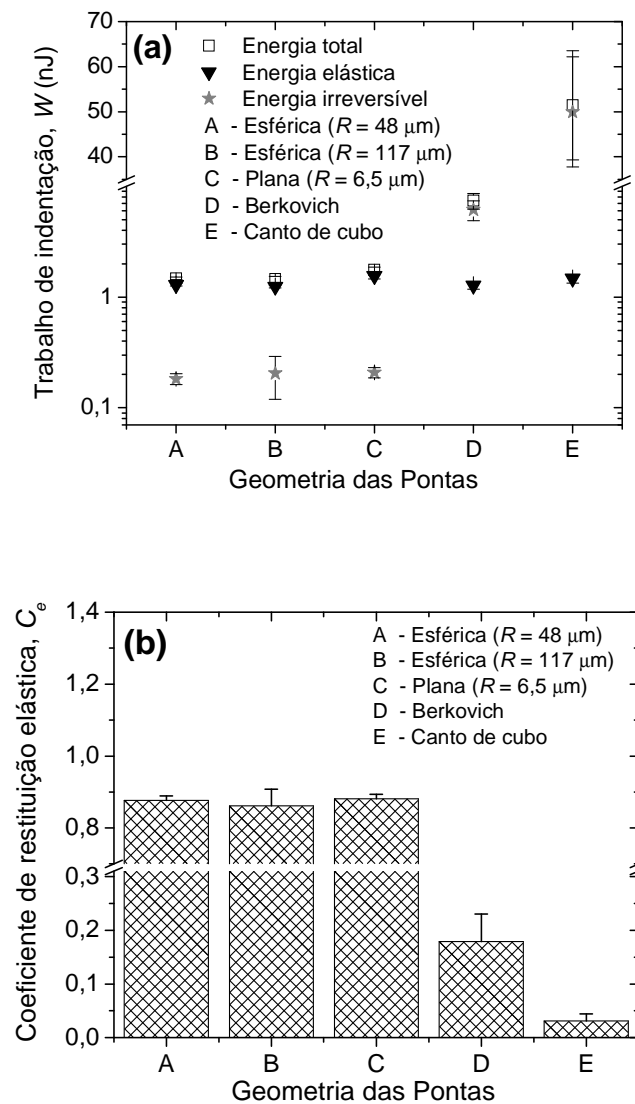


Figura 4.9 – Em (a) trabalho mecânico de indentação e em (b) coeficiente de restituição elástica em função da geometria das pontas.

Para as pontas de geometria esférica e plana, a energia irreversível é muito baixa e aproximadamente igual a 0,2 nJ, concordando com o modelo teórico de Frank e Stroh [92],

e indicando um comportamento elástico não-linear reversível dos dados das curvas P vs. h . Nesta situação a energia irreversível (equação (4.7)) é composta somente pela energia dissipada devido à deformação plástica. Isto se deve aos baixos valores da tensão real sob o penetrador.

Para as pontas de geometria piramidal, a energia irreversível é alta para a carga aplicada de 10 mN e assume os valores iguais a 6,1 e 50 nJ, para as pontas Berkovich e Canto de Cubo respectivamente. Nesta situação a energia irreversível (equação (4.7)) é composta predominantemente pela energia dissipada devido à fratura.

A Figura 4.9(b) mostra, por meio do coeficiente de restituição elástica (determinado para 10 mN), que as pontas de geometria esférica e plana apresentam um percentual de 87 % de recuperação elástica. No caso das pontas de geometria piramidais, devido aos eventos de fratura, os percentuais são de 17 % (ponta Berkovich) e 3,1 % (ponta Canto de Cubo).

4.3.4 Análise fractográfica dos testes com ponta piramidal e plana

A origem da trinca identifica o local a partir do qual propagou-se toda a fratura e, por esta razão, é uma das características mais importantes da superfície de fratura. A origem da trinca tem lugar, prioritariamente, em defeitos preexistentes ou formados (poros, bolhas, pequenas trincas, etc.), que concentram tensões. Estas tensões em determinado momento excedem a tensão de ruptura do material, ocasionando o início da fratura. Nos materiais frágeis, trincas de superfície são facilmente geradas por contato mecânico ou abrasão da superfície, sendo pontos muito comuns do início da falha nestes materiais. O contato localizado por um indentador gera alta tensão elástica confinada a uma área restrita. Quando uma tensão superior à tensão de ruptura do material é alcançada cria-se um defeito na superfície, isto é, uma trinca. A trinca criada concentra a tensão aplicada, levando à fratura catastrófica localizada do material. As tensões geradas abaixo da região de contato com os indentadores Berkovich, Canto de Cubo e Plano possuem valores superiores que a tensão de ruptura da grafite. O ponto de início da fratura situa-se no centro do espelho de fratura, sendo local de origem da fratura.

Eventos de fratura não foram detectados nas curvas de carregamento P vs. h , nos testes de indentação instrumentada realizados com as duas pontas esféricas, não sendo observadas trincas nem mesmo por microscopia eletrônica de varredura. As condições dos

testes foram: carga máxima aplicada de 400 mN, 1 ciclo de carregamento-descarregamento e 16 testes de indentação (dispostos em matriz 4 x 4).

Com as pontas piramidais, eventos de fratura foram detectados em todas as curvas de carregamento P vs. h , os quais são indicados pelas setas nas Figuras 4.10 e 4.11. As condições dos testes foram: carga máxima aplicada de 100 mN (ponta Berkovich) e 10 mN (ponta Canto de Cubo), 8 ciclos de carregamento-descarregamento e 9 testes de indentação (dispostos em matriz 3 x 3). Os limiares de carga aplicada para detectar os eventos de fratura nas Figuras 4.10(a-b) e 4.11(a-b) nas curvas de carregamento P vs. h encontram-se no intervalo de carga de 0,1-4 mN. Com uma ordem de grandeza a menos em P para a ponta Canto de Cubo em relação à ponta Berkovich, esta é capaz de produzir impressões residuais da mesma ordem de grandeza. Este comportamento é observado pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, e também pelos valores de profundidade de penetração máxima alcançados pelos indentadores, que são da ordem de 5500-8500 nm.

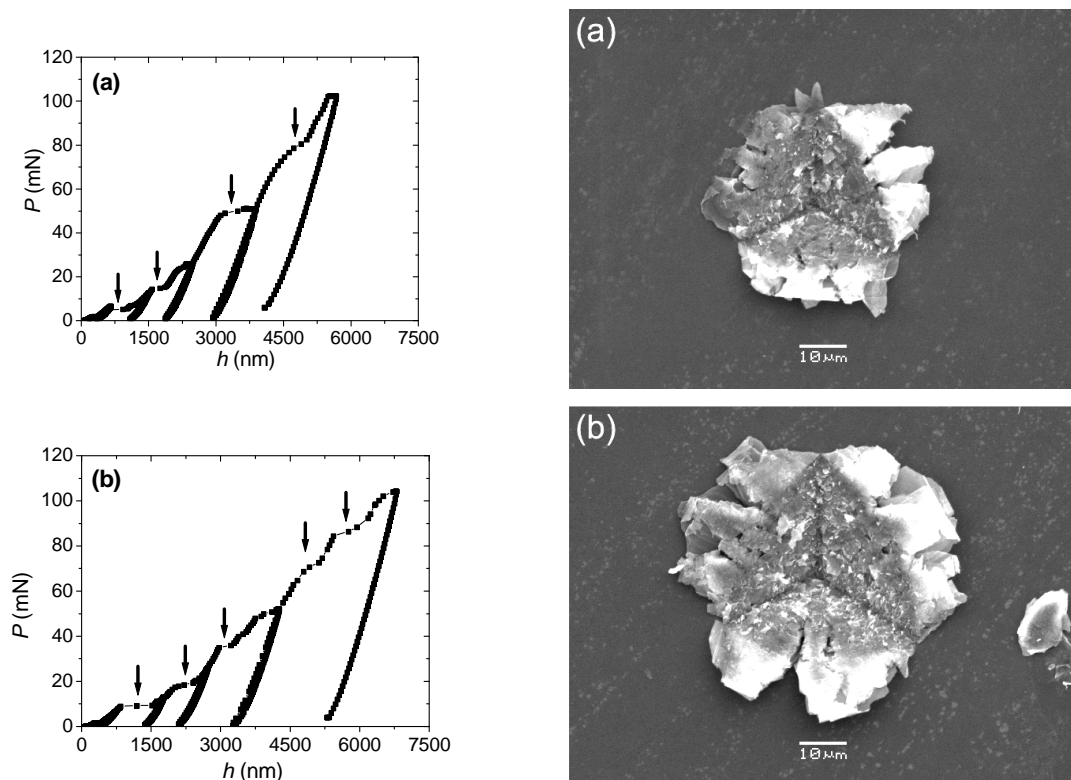


Figura 4.10 – Em (a-b) são apresentadas às curvas típicas de carga aplicada em função da profundidade de penetração com as respectivas impressões residuais obtidas por microscopia eletrônica de varredura para carga aplicada de 100 mN. Testes realizados com ponta Berkovich na direção normal ao plano basal.

Os padrões de fratura formados ao redor das impressões residuais, para as pontas Berkovich e Canto de Cubo são similares. Provavelmente os eventos de fratura ocorrem na

região abaixo do contato da ponta do indentador, e os planos basais são compactados e escorregados nas faces do indentador piramidal, em movimentos de baixo para cima. Com isso, os planos lamelares que sofreram rupturas ficam depositados nas extremidades das impressões residuais.

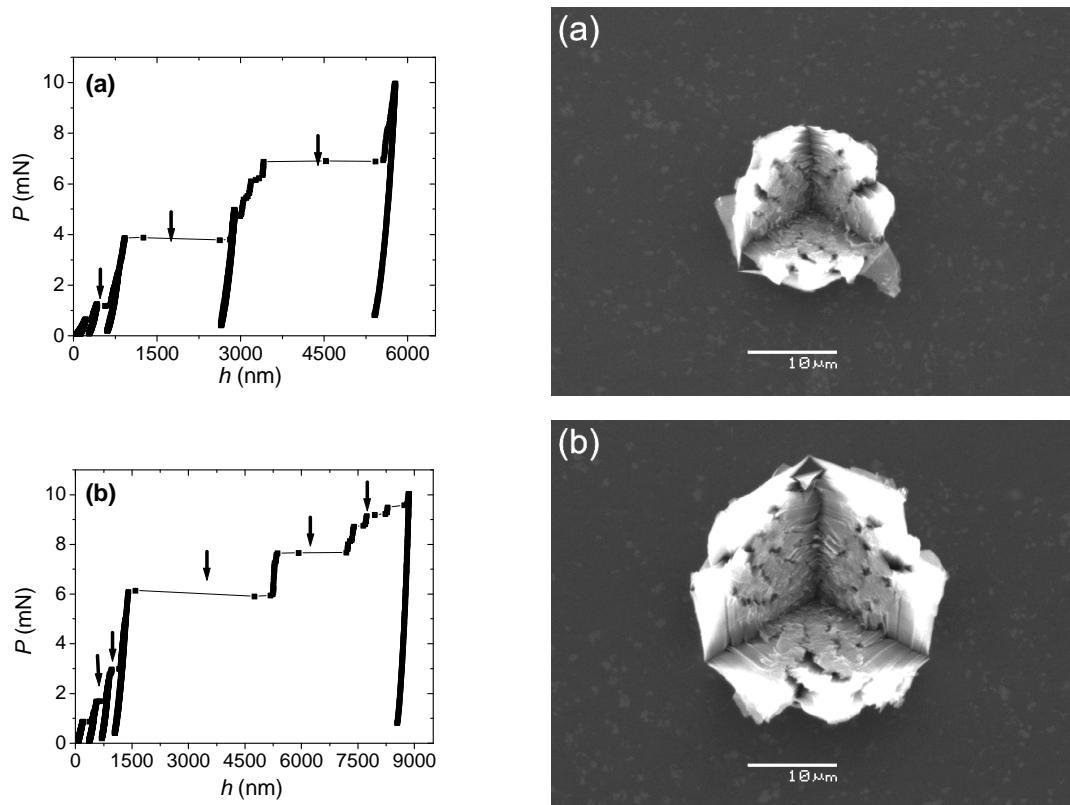


Figura 4.11 – Em (a-b) são apresentadas às curvas típicas de carga aplicada em função da profundidade de penetração com as respectivas impressões residuais obtidas por microscopia eletrônica de varredura para carga aplicada de 10 mN. Testes realizados com ponta Canto de Cubo na direção normal ao plano basal.

O intervalo do limiar de carga aplicada para a ocorrência de eventos de fratura nas curvas de carregamento P vs. h (Figuras 4.12(a-b)) encontra-se no intervalo de carga de 1-4 mN. As condições deste foram: carga máxima aplicada de 4 mN (ponta Berkovich), ciclo de carregamento-descarregamento e 100 testes de indentação (dispostos em matriz 10 x 10). Em todos estes testes de indentação foram observados eventos de fratura.

Como um exemplo, as imagens de microscopia eletrônica de varredura das impressões residuais mostram que estas são formadas pela ação de eventos de fratura de planos lamelares, e a forma da fratura é similar à condição de maior carregamento (ver Figuras 4.10). Isto implica que o significado da dureza em materiais lamelares está relacionado predominantemente com o mecanismo de processos de fratura, enquanto que

em materiais metálicos está relacionado com a acomodação de deformação plástica. Os eventos de fratura ocorrem de maneira súbita dentro do intervalo do limiar de carga, indicando que uma amostragem considerável para o número de testes de indentação deve ser realizada, para obter estimativas razoáveis para os valores de dureza (H_{IT}) e módulo de elasticidade (E_{IT}). Observe que, para as mesmas condições utilizadas, a impressão residual da parte (b) é praticamente o dobro de tamanho quando comparada com a impressão residual na parte (a). Para as condições de carga e número de testes de indentação mencionados, os valores iguais a $H_{IT} = 0,6 \pm 0,3$ GPa e $E_{IT} = 8,8 \pm 1,2$ GPa são obtidos, sendo que as medidas do módulo de elasticidade são afetadas pelas fraturas de planos lamelares.

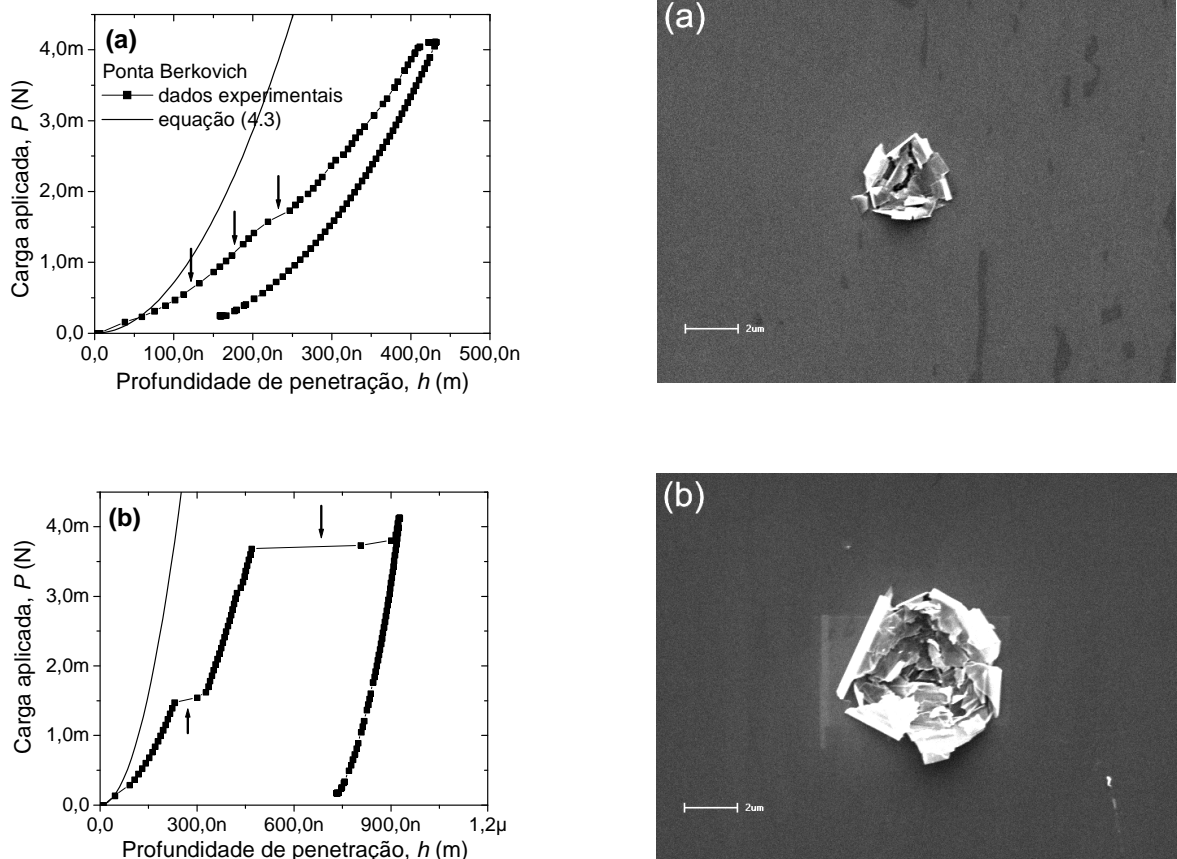


Figura 4.12 – Em (a-b) são apresentadas às curvas típicas de carga aplicada em função da profundidade de penetração com as respectivas impressões residuais obtidas por microscopia eletrônica de varredura para carga aplicada de 4 mN. Testes realizados com ponta Berkovich na direção normal ao plano basal.

A análise fractográfica das impressões residuais geradas com ponta Canto de Cubo para cargas baixas não foi efetuada, por que as mesmas são facilmente visualizadas por microscopia eletrônica de varredura.

Utilizando ponta plana com carga máxima aplicada de 400 mN em 1 ciclo de carregamento-descarregamento, num total de 16 testes de indentação (dispostos em matriz 4 x 4), eventos de fratura não foram detectados nas curvas de carregamento P vs. h . As técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura não revelaram a presença da impressão residual plástica, e nem a formação de fraturas nas posições em que foram realizados os testes.

Conforme a lei de Auerbach (1891), a força requerida para produzir uma trinca cônica em materiais frágeis é proporcional ao raio do indentador (ponta) [107]. Assim, devido à ponta plana possuir um menor raio quando comparada com as pontas esféricas utilizadas neste trabalho, o valor da carga máxima aplicada para a ponta plana foi aumentado, na tentativa de obter curvas de carregamento P vs. h com eventos de fratura. Com o acréscimo da carga de 400 mN para 600 mN, em três testes de indentação foram observados eventos abruptos de fratura, conforme apresentado na Figura 4.13. Poucos testes foram realizados com a carga de 600 mN, porque esta é a capacidade limite em carga máxima aplicada pelo equipamento Nano Indenter XP.

Os eventos de fratura nas Figuras 4.13(b-d) iniciaram para as cargas aplicadas de 560 mN (indentação (b)), 416 mN (indentação (c)) e 350-440 mN (indentação (d)). A menor impressão residual (Figura 4.13(c)) formada por indentação da ponta plana corresponde a menor carga aplicada (416 mN), para o início de fraturas dos planos basais. As energias dissipadas devido às fraturas não podem ser estimadas, porque a ponta plana penetrou consideravelmente na grafite, formando impressões residuais denominadas de plano-cônicas (ver Figura 3.3(c)). Na região central das três impressões residuais é possível verificar uma região circular, cujo diâmetro é igual a 13 μm e corresponde ao diâmetro da ponta plana.

Durante os testes de indentação instrumentada com os indentadores Berkovich, Canto de Cubo e Plano na direção normal ao plano basal, as ligações atômicas são submetidas a um estado de tensões triaxiais até suas rupturas [108]. Os degraus (“pop-ins”) observados nas curvas P vs. h das Figuras (4.10-4.13) e indicados pelas setas estão relacionados aos eventos de fratura como sugeridos pelos prévios estudos de Li e Bhushan (1998) [109], Malzbender e colaboradores (2000) [110], Lepienski e colaboradores (2006) [111] e Michél e colaboradores (2006) [112].

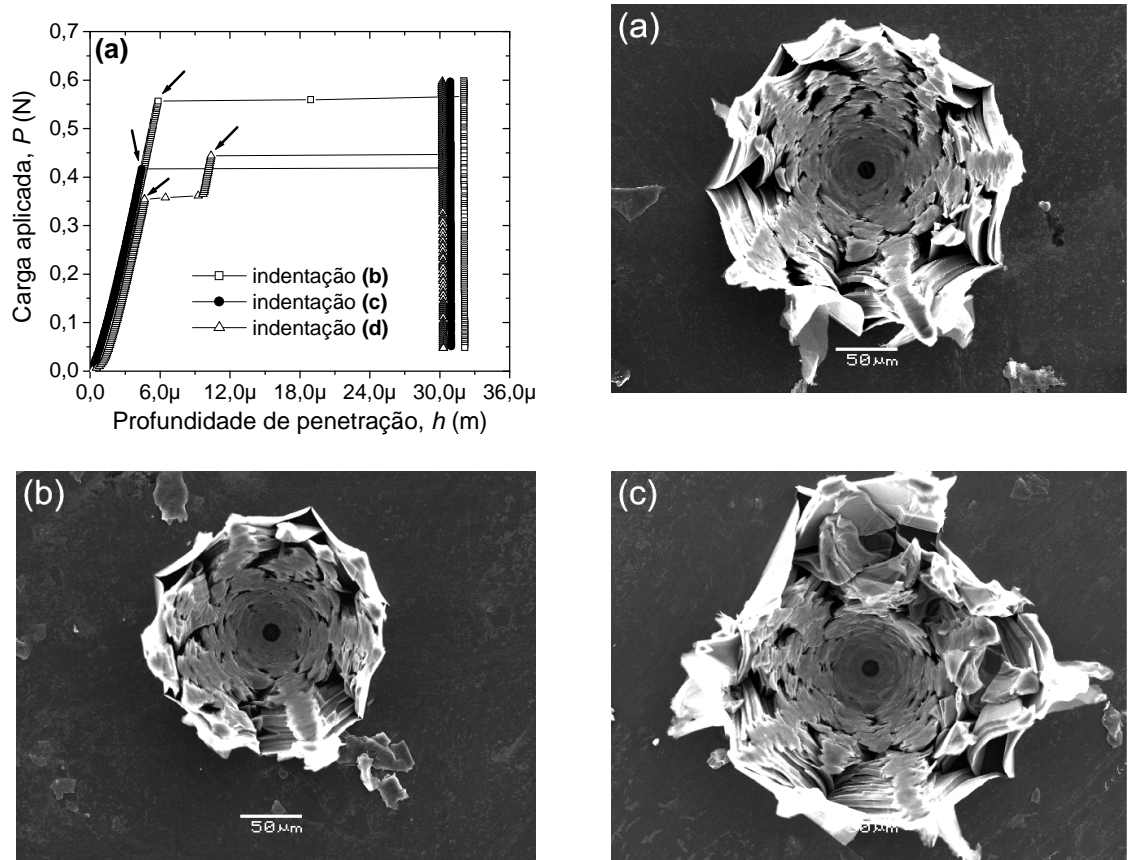


Figura 4.13 – Em (a) são apresentadas às curvas típicas de carga aplicada em função da profundidade de penetração, correspondentes aos testes de indentação instrumentada realizados com ponta Plana na direção normal ao plano basal para carga aplicada de 600 mN. Em (b-d) são apresentadas as impressões residuais de indentações plano-cônicas.

As soluções elásticas das distribuições de tensão ($\sigma(r)$) na região de contato, para os indentadores com geometrias cônica e plana, fornecem uma explicação satisfatória para compreender os eventos de fratura no carregamento. Tais soluções são dadas respectivamente por [113,114]:

$$\sigma(r) = p_m \cosh^{-1}(a/r) \quad (4.9)$$

$$\sigma(r) = \frac{P_m}{2\sqrt{1-r^2/a^2}} \quad (4.10)$$

onde a é o raio da área circular de contato projetada e r é a distância radial. As expressões para a pressão média de contato para os indentadores com geometrias cônica e plana são dadas respectivamente por:

$$p_m = \frac{E \tan \beta_0}{2(1-\nu^2)} \quad (4.11)$$

$$p_m = \frac{2Eh}{\pi a(1-\nu^2)} \quad (4.12)$$

onde β_0 é o ângulo entre a face da ponta cônica e a superfície do material, E é o módulo de elasticidade obtido da indentação instrumentada (E_{IT}), ν é a razão de Poisson e h é a profundidade de penetração para a ponta Plana. O ângulo β_0 , assume os valores iguais a $19,7^\circ$ e $47,72^\circ$ respectivamente, a ponta cônica por axisimetria apresenta a mesma razão área de contato projetada por profundidade de penetração dos indentadores Berkovich e Canto de Cubo.

A Figura 4.14 apresenta as curvas das distribuições de tensões normalizadas pelas pressões médias de contato em função da distância radial normalizada pelo raio da área circular de contato projetada. As curvas correspondem às representações gráficas das equações (4.9) e (4.10), para as mesmas condições das Figuras 4.10 a 4.13. Os parâmetros utilizados foram: $E = 13$ GPa, $\nu = 0,3$, $a = 6,5$ μm e $h = 6$ μm .

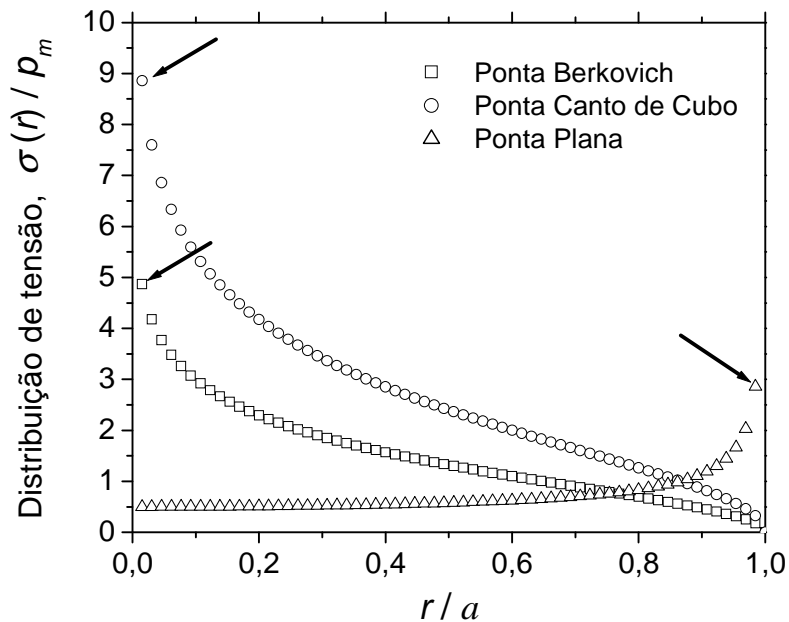


Figura 4.14 – Distribuição de tensão normalizada pela pressão média de contato em função da distância radial normalizada pelo raio da área circular. Curvas obtidas para diferentes geometrias de pontas.

Os maiores valores de tensões para os indentadores cônicos de diferentes ângulos encontram-se na origem da área circular, ou seja, logo abaixo da ponta do indentador. Neste caso, os indentadores cônicos são equivalentes ao indentadores Berkovich e Canto de Cubo, sendo que este último concentra mais tensões por ser mais agudo. No caso do indentador Plano, os maiores valores de tensões são concentrados justamente na extremidade do raio área circular. De posse das informações das posições que concentram maiores valores de tensões, o espelho da fratura para cada geometria de ponta pode ser indicado por meio da correlação com as distribuições de tensões. Para as pontas piramidais, a fratura inicia-se logo abaixo da ponta do indentador e os planos basais ou lamelares fraturados são compactados e escorregados sobre a face do indentador, sendo acumulados nos cantos laterais das impressões residuais triangulares (observar as Figuras 4.10(a-b), 4.11(a-b) e 4.12(a-b)). Para a ponta plana, a fratura inicia-se nas extremidades do diâmetro da ponta e os planos lamelares são fraturados e projetados de cima para baixo, sendo que os fragmentos lamelares ficam depositados acima da superfície da amostra. Abaixo da região que compreende a área circular da ponta plana, ocorre uma compactação dos planos lamelares (observar as Figuras 4.13(b-d)).

4.3.5 Limitações nas medidas de dureza e módulo de elasticidade

Considere os limites dos comportamentos da elasticidade linear, elasto-plasticidade e eventos de fratura discutidos anteriormente nos testes de indentação instrumentada realizados com a grafite, utilizando a ponta Berkovich de geometria piramidal. Agora serão discutidas as interferências desses limites na determinação da dureza e módulo de elasticidade, através do método de Oliver e Pharr [11,93].

A Figura 4.15 apresenta os comportamentos da dureza (parte (a)) e do módulo de elasticidade (parte (b)) em função da profundidade de contato. As condições dos testes foram: carga máxima aplicada de 100 mN, 10 ciclos de carregamento-descarregamento e 36 testes de indentação (dispostos em matriz 6 x 6). Ambas as propriedades mecânicas, dureza e módulo de elasticidade, apresentam decréscimos consideráveis em função da profundidade de contato. Os valores médios da dureza decrescem de 1,5 para 0,1 GPa e do módulo de elasticidade decrescem de 11 para 2,7 GPa. Para os primeiros cinco ciclos de carregamento-descarregamento os desvios padrões das médias são elevados, em decorrência dos eventos de fraturas presentes nas curvas de carregamento. A partir do sexto ciclo de carregamento-descarregamento, a dispersão dos valores da média é

diminuída, e isto está relacionado com acréscimo na probabilidade de fratura nas curvas de carregamento. Os dois gráficos nos canto superiores direitos mostram os comportamentos dos dados brutos da dureza e do módulo de elasticidade, e ilustram bem o decréscimo acentuado, devido aos eventos de fratura.

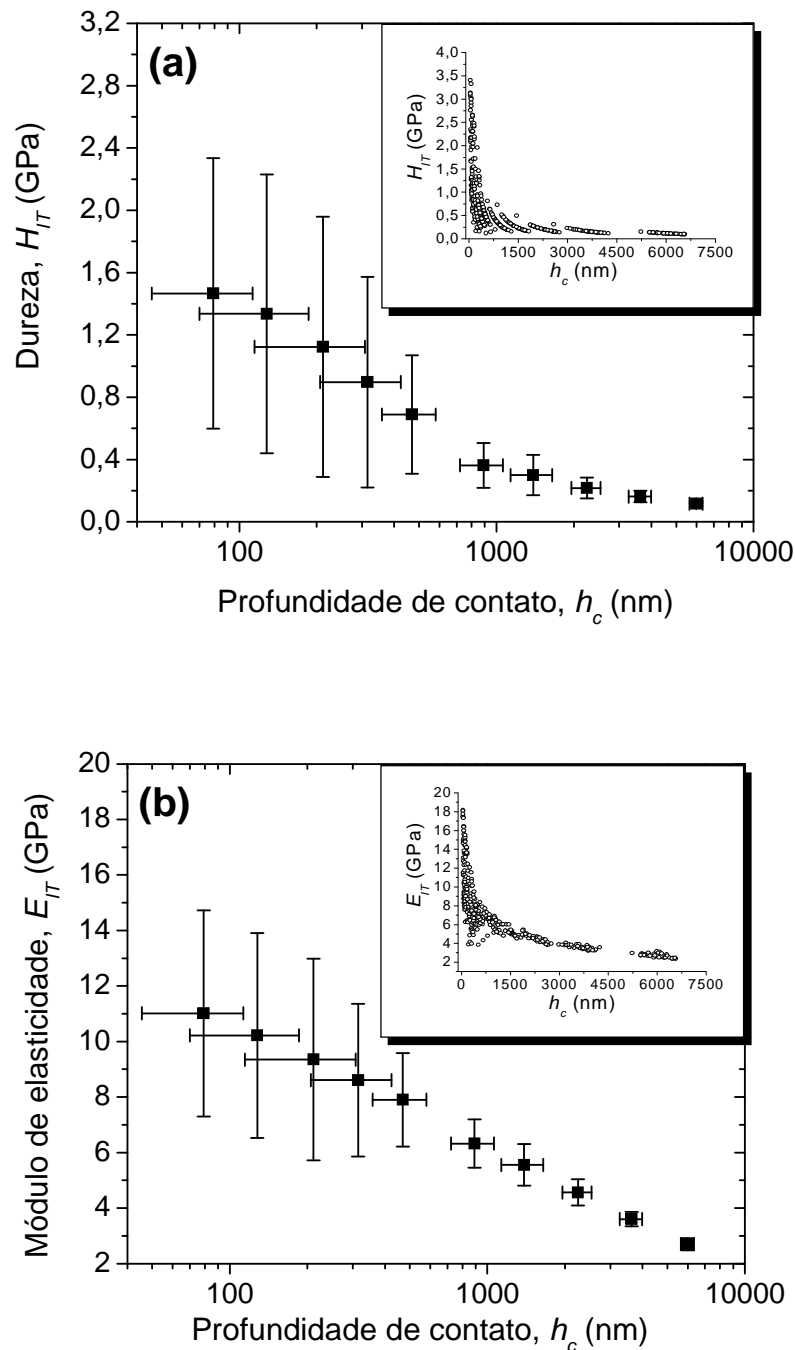


Figura 4.15 – Em (a) é mostrado o comportamento da dureza e em (b) do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato.

Conforme a definição de dureza por indentação (ver seção 2.1.1), esta propriedade não tem um conceito bem estabelecido, mas comumente é utilizada como uma medida à resistência à penetração de um material duro no outro, e está normalmente relacionada com a resistência à deformação plástica [115].

O módulo de elasticidade (ver seção 2.1.2) é uma medida da rigidez elástica do material dentro do regime linear e depende fundamentalmente das forças de ligações interatômicas, da composição química e da estrutura cristalográfica [115].

Com base nas definições acima, e efetuando uma análise das Figuras 4.15, verifica-se que uma razoável estimativa para o módulo de elasticidade é fornecida em baixos valores da profundidade de contato, onde o regime elástico é predominante. Para a dureza, é preferível estimá-la em maiores valores da profundidade de contato.

A Figura 4.16 (a) apresenta o comportamento da curva da carga aplicada em função da profundidade de penetração, para o primeiro ciclo de carregamento-descarregamento e correspondente à distribuição dos dados da Figura 4.15. Como podem ser observadas, as soluções elástico-lineares para a ponta piramidal Berkovich e Esférica (caso real para típico arredondamento da ponta Berkovich, com raio igual a $R = 100$ nm) apresentam concordâncias quando comparadas com os dados experimentais até a carga aplicada de $40 \mu\text{N}$. Ambas as soluções teóricas diferem dos dados experimentais para a carga máxima de $200 \mu\text{N}$, onde o valor do módulo de elasticidade foi determinado. Possivelmente, a presença de algumas descontinuidades as quais podem estar relacionadas com eventos de fratura é responsável pela discrepância entre as previsões teóricas com os dados experimentais. Imagens por microscopia eletrônica de varredura não foram obtidas para confirmar essa hipótese, devido ao tamanho reduzido das impressões residuais. Se a carga de $40 \mu\text{N}$ fosse utilizada como carga máxima, erros seriam cometidos na determinação da área de contato projetada, devido ao efeito de arredondamento da ponta Berkovich.

Para analisar o efeito do arredondamento da ponta Berkovich, uma análise das distribuições de tensões geradas por indentador piramidal e esférico será efetuada. A solução elástica da distribuição de tensões ($\sigma(r)$) na região de contato, para o indentador com geometria esférica de raio R , fornece uma explicação satisfatória para compreender os eventos de fratura no carregamento.

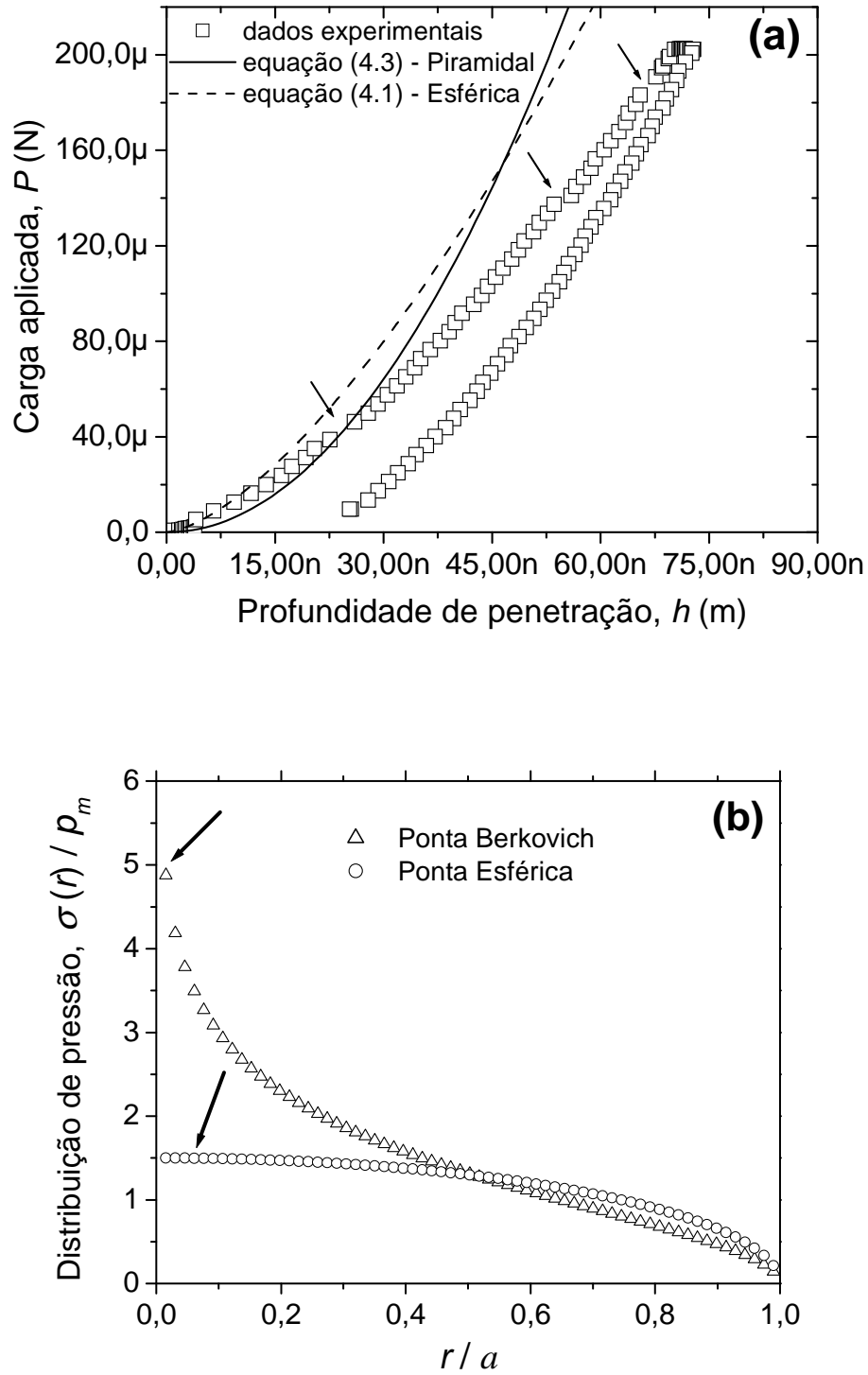


Figura 4.16 – Em (a) carga aplicada em função da profundidade de penetração, para ponta Berkovich. Em (b) distribuição de tensão normalizada pela pressão média de contato em função da distância radial normalizada pelo raio da área circular.

Tal solução é dada por [113,114]:

$$\sigma(r) = \frac{3}{2} p_m \sqrt{1 - r^2/a^2} \quad (4.13)$$

onde o raio da área circular de contato projetada (a) é relacionado com o raio (R) e com a profundidade de penetração (h) através da expressão $h = a^2/R$. A pressão média de contato é dada por:

$$p_m = \frac{4E(a/R)}{3\pi(1-\nu^2)} \quad (4.14)$$

As demais grandezas envolvidas nas equações acima já foram definidas (equações (4.9) a (4.12)).

A Figura 4.16 (b) apresenta as curvas das distribuições de tensões normalizadas pelas pressões médias de contato em função da distância radial normalizada pelo raio da área circular de contato projetada. As curvas correspondem às representações gráficas das equações (4.9) e (4.13), para as mesmas condições da Figura 4.16(a). Os parâmetros utilizados foram: $E = 36,5$ GPa, $\nu = 0,3$, $R = 100$ nm e $h = 73$ nm.

Considerando o arredondamento típico real de uma ponta Berkovich nova ($R = 100$ nm), a previsão teórica correta é dada pela solução elástico-linear da ponta esférica (equação (4.13)), para o nível de carga aplicada. Nesta situação, a maior concentração de tensão é dada abaixo da região de contato entre a ponta e a superfície do material lamelar, sendo aproximadamente constante até a razão $r/a = 0,5$. Assumindo uma ponta Berkovich ideal (sem arredondamento), como já discutido na Figura 4.14, a maior concentração de tensão também é dada na região de contato abaixo da ponta. No entanto, o erro percentual na distribuição de pressão (em $r/a \approx 0,5$) em assumir uma ponta Berkovich ideal (sem arredondamento) em relação à ponta Berkovich real (com arredondamento) é de aproximadamente 230 %. Por isso, o processo de calibração das pontas piramidais discutido no Capítulo 3 é fundamental em indentação instrumentada, para que erros não sejam cometidos na determinação dos valores da dureza e do módulo de elasticidade com o método de Oliver e Pharr [11,93].

Os valores de dureza da grafite determinados neste trabalho (Figura 4.15(a)) variam de 0,1 a 3,4 GPa (para carga de 0,2 a 100 mN), e apresentam concordância com os valores determinados por Veiga [23], os quais variam de 0,5 a 3,2 GPa (para carga de 5 mN).

Os valores do módulo de elasticidade da grafite determinados neste trabalho (Figura 4.15(b)) variam de 2,3 a 18,1 GPa (para carga de 0,2 a 100 mN), em decorrência dos eventos de fratura, os quais fazem com que o método de Oliver e Pharr [11,93] superestime a profundidade de contato. O valor médio do módulo de elasticidade correspondente ao primeiro ciclo de carregamento-descarregamento é igual a $11,2 \pm 3,8$ GPa, o qual pode ser comparado com os valores do módulo de elasticidade que variam de 6 a 14 GPa (testes de indentação), conforme Tabela 4.1. O valor do módulo de elasticidade determinado pelas técnicas de difração de raios-X e ultrassom apresenta um valor de 36,5 GPa, o qual não sofre nenhum efeito dos mecanismos de plasticidade e eventos de fratura em sua determinação.

Tabela 4.1 – Valores do módulo de elasticidade (E) de diferentes estruturas da grafite e obtidos com várias técnicas. Dados coletados da literatura.

<i>Autores</i>	<i>Grafite</i>	<i>Técnica</i>	<i>E (GPa)</i>
Field e Swain [20]	policristalino	indentação (Esférica)	7,5
Kanari e colaboradores [21]	policristalino	indentação (Berkovich)	10,7
Richter e colaboradores [22]	monocristal HOPG	indentação (Canto de Cubo)	10,5
Veiga [23]	não cita	indentação (Berkovich)	6 a 14
Diss e colaboradores [116]	monocristal HOPG	indentação (Berkovich)	6,3
Blakslee e colaboradores [117]	policristalino	ultrassom	36,5
Zhao e Spain [26,118]	monocristal HOPG	difração de raios-X	36,5
GE Advanced Ceramics [119]	monocristal HOPG	não cita	20
Kaul e colaboradores [120]	monocristal HOPG	indentação (Plana)	10,1

Com base em todas as análises efetuadas neste capítulo, a técnica de indentação instrumentada demonstra ser uma ferramenta útil para compreender os mecanismos de elasticidade, de plasticidade e de processos de fratura da grafite, ou mesmo de outros materiais lamelares.

4.4. CONCLUSÕES

- i. Os valores médios de H_{IT} obtidos com o método de Oliver e Pharr [11,93] e medidos com diferentes geometrias de pontas para uma carga aplicada de 10 mN são: 0,20 GPa (Esférica $R = 48 \mu\text{m}$) 0,07 GPa (Esférica $R = 117 \mu\text{m}$), 0,23 GPa (Berkovich) e 0,06 GPa (Canto de Cubo). Sob as mesmas condições, os valores médios de E_{IT} são: 5,5 GPa (Esférica $R = 48 \mu\text{m}$) 3,6 GPa (Esférica $R = 117 \mu\text{m}$), 6,9 GPa (Berkovich) e 3,1 GPa (Canto de Cubo);
- ii. As pontas de geometria esférica e plana apresentam comportamento elástico não-linear com histerese reversível relacionada com plasticidade, enquanto que as pontas piramidais apresentam predominantemente comportamento combinado de plasticidade e fratura. Análise efetuada para observações experimentais em uma carga aplicada de 10 mN;
- iii. A energia elástica obtida do trabalho de indentação é aproximadamente constante e independe da geometria de ponta utilizada, conforme observações experimentais para uma carga aplicada de 10 mN. As energias irreversíveis obtidas para as pontas piramidais Berkovich e Canto de Cubo estão relacionadas predominantemente com eventos de fratura, e são responsáveis pelos menores valores do coeficiente de restituição elástica;
- iv. Eventos de fratura não são observados para as duas pontas esféricas até o valor de carga aplicada de 400 mN. Para a ponta plana, eventos de fratura são observados para valores acima de 400 mN, sendo o espelho da fratura determinado exatamente no contorno da extremidade da ponta onde a concentração de tensões para essa geometria de ponta é máxima. Para as pontas piramidais, eventos de fratura são observados para cargas a partir dos intervalos de 1-4 mN (Berkovich) e 0,1-1 mN (Canto de Cubo), sendo que as máximas concentrações de tensões se dão na região abaixo do contato da ponta com a superfície da amostra. O espelho da fratura inicia-se no centro do contato das pontas piramidais com a superfície da amostra;
- v. As principais limitações do método de Oliver e Pharr [11,93] para estimar os valores da dureza e do módulo de elasticidade em materiais lamelares pela técnica de indentação instrumentada são a ocorrência de eventos de fratura (limitação

predominante) e o efeito de arredondamento de pontas piramidais no regime de baixos valores de carga aplicada. Estes dois efeitos ocorrem e causam erros na estimativa da área de contato projetada. No caso do módulo de elasticidade, é indicado estimá-lo em regime de elasticidade, enquanto que a dureza é indicado estimar o seu valor em regimes de plasticidade e de fratura;

- vi. O significado de dureza em materiais lamelares está relacionado com a ocorrência de fratura (ruptura de planos lamelares), enquanto que em materiais metálicos e cerâmicos, a dureza está relacionada predominantemente com a acomodação de deformação plástica.

CAPÍTULO 5

PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURAIS DE ‘MACRO-CRISTAIS’ DE CAULINITA

Este capítulo apresenta o estudo de propriedades mecânicas e estruturais realizados com ‘macro-cristais’ de caulinita. Os fatores limitantes no método de Oliver e Pharr [11,93] relacionadas com a rugosidade superficial e os eventos de fraturas foram avaliados. Medidas inéditas dos valores da dureza e do módulo de elasticidade em alta temperatura foram obtidas com a técnica de indentação instrumentada. O aumento na resistência mecânica dos ‘macro-cristais’ de caulinita com o tratamento térmico são discutidos em função da modificação estrutural do material.

5.1. INTRODUÇÃO

Embora os materiais lamelares tenham interessantes propriedades físicas e químicas, existem poucos trabalhos relatando as propriedades mecânicas da caulinita.

Prasad e colaboradores [32] mediram o módulo de elasticidade E_{AFM} em resolução nanométrica em várias posições da diquita (polimorfo da caulinita) usando microscopia de força atômica (AFM). O módulo de elasticidade foi calculado assumindo geometria de ponta esférica e razão de Poisson igual a 0,3. Os valores médios de E_{AFM} medidos com as cargas aplicadas de 30 e 45 nN foram de $5,9 \pm 0,5$ GPa e $6,4 \pm 1,3$ GPa respectivamente. Resultado de refinamento Rietveld da estrutura da caulinita, de origem da localidade de Keokuk (Iowa), indica que o plano lamelar é muito similar ao da diquita [121], e consequentemente, a comparação entre os dois polimorfos pode ser feita.

Sato e colaboradores [122] realizaram cálculos com a teoria de densidade funcional (DFT), para estimar o módulo de elasticidade volumétrico ou módulo de compressibilidade (“bulk”) e as constantes elásticas da caulinita usando método de primeiros princípios. O módulo de elasticidade da caulinita é 31 GPa no plano (001) e o módulo de

compressibilidade foi calculado, e assumiu o valor de 23 GPa. Experimentalmente, o valor do módulo de compressibilidade da caulinita está na região entre 21 e 55 GPa.

Devido a poucas informações sobre propriedades mecânicas de caulinita, e com o aumento do uso desses materiais como agentes de reforço em polímeros nanocompósitos, especialmente por argilominerais [6,7,123-125], o objetivo deste capítulo consiste em estudar as propriedades mecânicas e estruturais de cristais raros de caulinita e os efeitos após tratamento térmico.

5.1.1 Propriedades estruturais e aplicações industriais dos minerais do grupo da caulinita

Descrevendo as estruturas dos argilominerais do grupo dos filosilicatos, podemos dizer que genericamente duas unidades são majoritariamente envolvidas na construção dos seus retículos cristalinos. A primeira é constituída de octaedros de grupamentos hidroxila nos vértices com um átomo de alumínio no centro (tipo gibbsita) e a outra é constituída de tetraedros com átomos de oxigênio nos vértices com um átomo de silício no centro ou do tipo sílica (variedade tridimita). Os argilominerais do grupo da caulinita envolvem quatro variedades politípicas/polimórficas, a nacrita (JCPDS: 16-606), diquita (JCPDS: 10-446), caulinita (JCPDS: 14-164 e 29-1488) e haloisita 0,7 nm ou metahaloisita (JCPDS: 29-1487), todos com a fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, além da haloisita 1,0 nm ou endelita (JCPDS: 1489) com a fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [79]. Tipicamente, os argilominerais nacrita, diquita, caulinita e haloisita 0,7 nm ocorrem na forma de cristais tabulares e a haloisita 1,0 nm na forma de tubos ou cilindros, que ocorrem pelo enrolamento das lamelas da caulinita. Existem casos raros na literatura que descrevem a haloisita na forma de pequenas esferas, sendo aparentemente um estágio intermediário no processo de formação [126].

A formulação da caulinita pode ser descrita como resultante da deposição de 2 mols de gibbsita (variedade polimórfica do $\text{Al}(\text{OH})_3$) sobre dois mols de sílica, mantendo-se as estruturas aproximadas dos dois compostos (tipo 1:1) [79]. A lamela é então constituída de somente uma folha de átomos de silício ligados tetraedricamente a oxigênios e uma folha de átomos de alumínio coordenados octaedricamente a oxigênios e grupamentos hidroxila. Desta forma, um lado da lamela possui grupamentos hidroxila e o outro lado (lado do silício), um plano de átomos de oxigênio. Lamelas adjacentes são ligadas umas às outras através de ligações de hidrogênio, as quais envolvem os grupamentos aluminol (Al-OH) e

grupamentos siloxano (Si-O). Esse tipo de ligação propicia uma grande coesão entre as lamelas, o que dificulta os processos de intercalação e funcionalização. A representação esquemática da estrutura da lamela da caulinita é apresentada na Figura 5.1 [80].

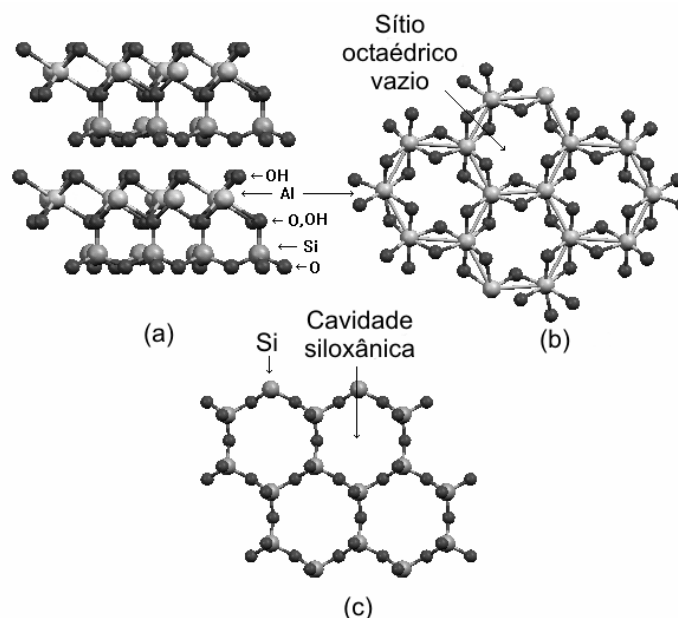


Figura 5.1 – Estrutura da caulinita (silicato do tipo 1:1), visão lateral (a), visão superior (b) e visão inferior (c) [126].

Do grupo dos argilominerais, o caulim (fonte de caulinita) é o mineral mais abundante, sendo que o Brasil possui 143 minas e 81 garimpos para sua extração [127]. A dimensão do Brasil e a diversidade da geologia se refletem em vários meios nos quais montagens de caulinita foram formadas. Os meios geológicos dos caulins brasileiros podem ser divididos nos seguintes grupos: caulins sedimentares, caulins oriundos de rochas graníticas, de rochas vulcânicas, e outros [128]. No mercado mundial, mais de 45 milhões de toneladas de caulins são retirados de minas e usados anualmente [129], gerando um valor de mais de 4 bilhões de dólares por ano [130]. O caulim é uma rocha de granulometria fina, geralmente de cor branca e de boa inércia química; devido as suas características é amplamente utilizado na indústria. O mineral do caulim mais comum e importante industrialmente é a caulinita, possuindo composição química teórica de 39,50 % de Al_2O_3 , 46,54 % de SiO_2 e 13,96 % de H_2O [131]. A principal aplicação do caulim é na indústria do papel, sendo também utilizado como matéria-prima para a produção de tintas, cerâmicas, borracha, plásticos, fibra de vidro, catalisadores, fertilizantes, pesticidas, remédios, cosméticos e etc [132].

A caulinita é uma importante matéria-prima utilizada na produção de porcelana, e o seu processo de decomposição térmica foi amplamente discutido na literatura [133-145]. A representação química idealizada da decomposição térmica da caulinita pode ser representada como segue: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

5.1.2 ‘Macro-cristais’ de caulinita

Na natureza, a caulinita ocorre como partículas micrométricas ou sub-micrométricas (cristalitos) na região de 0,2 a 4 μm em tamanho, constituindo-se a usual fração de argilominerais de sólidos caulíníticos e rochas [80,126,128]. A primeira descrição dos raros ‘macro-cristais’ de caulinita foi dada somente em 1963 [146]. Os autores descrevem grandes partículas não usuais encontradas em um depósito de caulim, originadas de sedimentos graníticos. O depósito estava localizado próximo a La Unión, província de Antioquia, na Colômbia (2300 m acima do nível do mar, no vale do rio das Pedras). A fração macroscópica destes caulins (25 % do produto) consistiu de 80 % de partículas entre 0,07 e 0,5 mm. O material principal (20 % de fração macroscópica, 5 % de caulim originalmente minado) apresenta partículas na região de 0,5 até 20 mm. A caracterização térmica e química dos cristais, bem como o espectro de difração de raios-X das partículas reduzidas a pó, identificaram serem amostras de caulinita pura, exceto pela grande perda de massa, atribuída à água. As análises de alongamento e redução de área (“Dehnung-Schwindung Analyse”) mostraram que as grandes partículas têm cristais de caulinita com planos basais orientados paralelos ao plano de clivagem das partículas [146]. A análise de raios-X de uma única partícula dos ‘macro-cristais’ revelou o fato de não serem monocristais, mas um mosaico aglomerado coberto de cristalitos de caulinita bem cristalizados e apresentando um baixo grau de orientação no interior da partícula. Além deste trabalho que descreve esses ‘macro-cristais’, outros estudos sobre este material foram publicados por Thielepape [147] e Orth [148], os quais focaram o comportamento químico das partículas quando intercaladas com substâncias orgânicas, como uréia e acetato de potássio. No entanto, as propriedades mecânicas desses “macro-cristais” de caulinita não foram relatadas na literatura. Então, o presente trabalho tem o objetivo de descrever o comportamento das propriedades mecânicas dos ‘macro-cristais’ de caulinita, como originalmente recebidas e após o efeito de tratamento térmico na dureza, no módulo de elasticidade e na modificação estrutural.

5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de caulinita (‘macro-cristais’) foram coletadas em uma mina de Medellín na Colômbia e gentilmente cedidas pelo grupo de pesquisa do Professor Gerard Lagaly, da Universidade de Kiel, na Alemanha. Amostras de caulinita com dimensões de poucos milímetros foram caracterizadas mecanicamente e estruturalmente e após tratamento térmico. As temperaturas de 1100 °C e 1400 °C foram empregadas por 1 hora. No Capítulo 3, foram comentados os detalhes experimentais das medidas realizadas nas amostras de caulinita para obter os espectros de difração de raios-X (ver seção 3.3.1) e infravermelho (ver seção 3.3.2). A mesma metodologia de retirada de planos lamelares empregada para a grafite (ver seção 4.2), antes da realização dos ensaios de indentação instrumentada, foi empregada para os ‘macro-cristais’ de caulinita.

Usando o método de Oliver e Pharr [11,93], uma série de 6 testes de indentação separados por uma distância de 100 μm e dispostos numa matriz (2×3) foram realizados em cada amostra. A ponta Berkovich foi utilizada, com cargas aplicadas no intervalo de 30 μN a 100 mN. Foram utilizadas 10 amostras de caulinita nas medidas em temperatura ambiente para verificar a reprodutibilidade dos dados de dureza e módulo de elasticidade. Para verificar a influência de tratamento térmico nos valores de dureza e módulo de elasticidade, foram utilizadas 4 amostras para cada valor de alta temperatura empregado.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1 Caracterização mecânica dos ‘macro-cristais’ de caulinita

Os ‘macro-cristais’ de caulinita analisados são raros, constituindo-se de aglomerados grandes (de até 3 mm) na forma de placas, com cantos bem formados e com alguns ângulos próximos de 120°, lembrando monocristais. A confirmação da estrutura das amostras de caulinita foi obtida através de medidas realizadas com as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho. Informações com relação à orientação dos planos cristalográficos e a determinação de grupos funcionais da caulinita foram obtidas, e são discutidas na seção 5.3.3. A Figura 5.2(a) apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura do topo (plano de clivagem) de 4 amostras de caulinita, usadas nos ensaios de indentação instrumentada. A visualização lateral (Figure 5.2(b)) mostra a

estratificação de uma amostra, com camadas individuais (agrupamento de lamelas) separadas naturalmente e com espessuras da ordem de 7-8 μm .

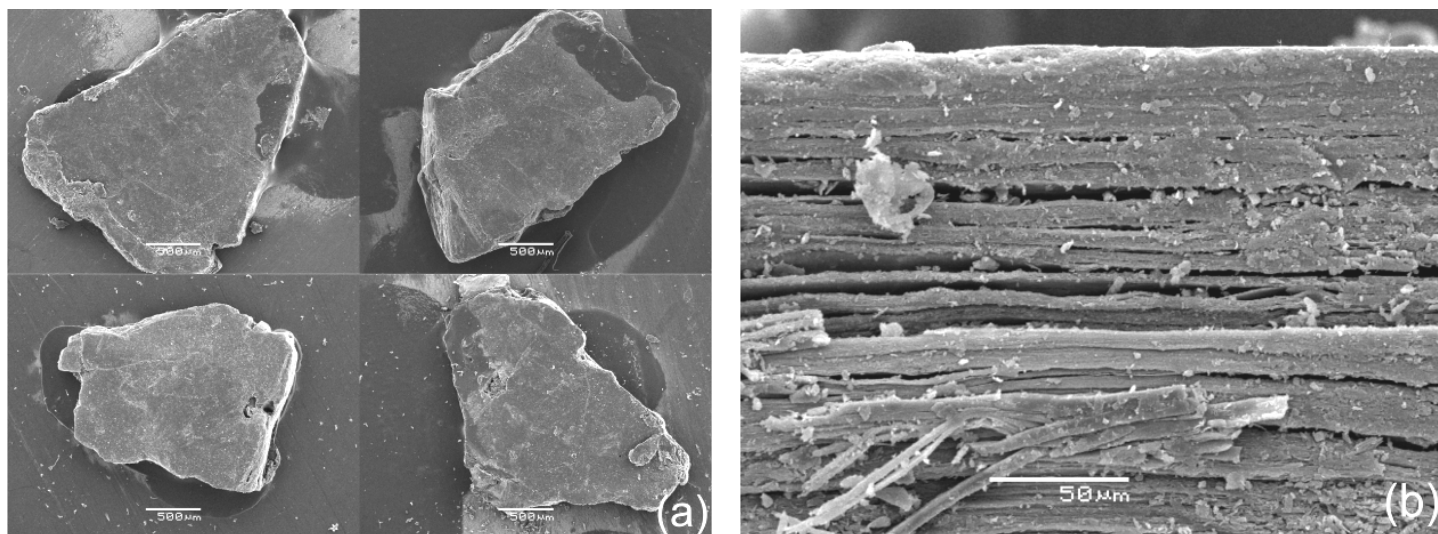


Figura 5.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de macro-cristais de caulinita. (a) Visualização do plano de clivagem de quatro amostras diferentes. (b) Visualização lateral, perpendicular ao plano de clivagem, mostrando blocos de lamelas. Em (a) as barras de calibração denotam 500 μm .

Paetsch e colaboradores [146] formularam a teoria do mosaico onde os ‘macro-cristais’ de caulinita são formados por pequenas partículas cristalinas de caulinita. Observações em altas magnificações (até 6 mil vezes) das amostras de caulinita (Figura 5.2(a)) não suportam a teoria do mosaico, uma vez que as superfícies analisadas são homogêneas. A Figura 5.3(a) mostra uma imagem de microscopia óptica de uma amostra de caulinita com uma matriz 2×3 de indentações, indicada pela seta branca. Nesta microscopia pode ser observado que a caulinita apresenta a superfície bastante ondulada, o que dificultou fazer um grande número de indentações em uma única amostra. Na Figura 5.3(b), a imagem de microscopia eletrônica de varredura mostra a ampliação da matriz de indentações, onde as indentações apresentaram uniformidade entre si. A imagem também mostra alguns defeitos na superfície da caulinita. No entanto, esses defeitos são pequenos comparados com o tamanho da impressão residual deixada pela ponta Berkovich.

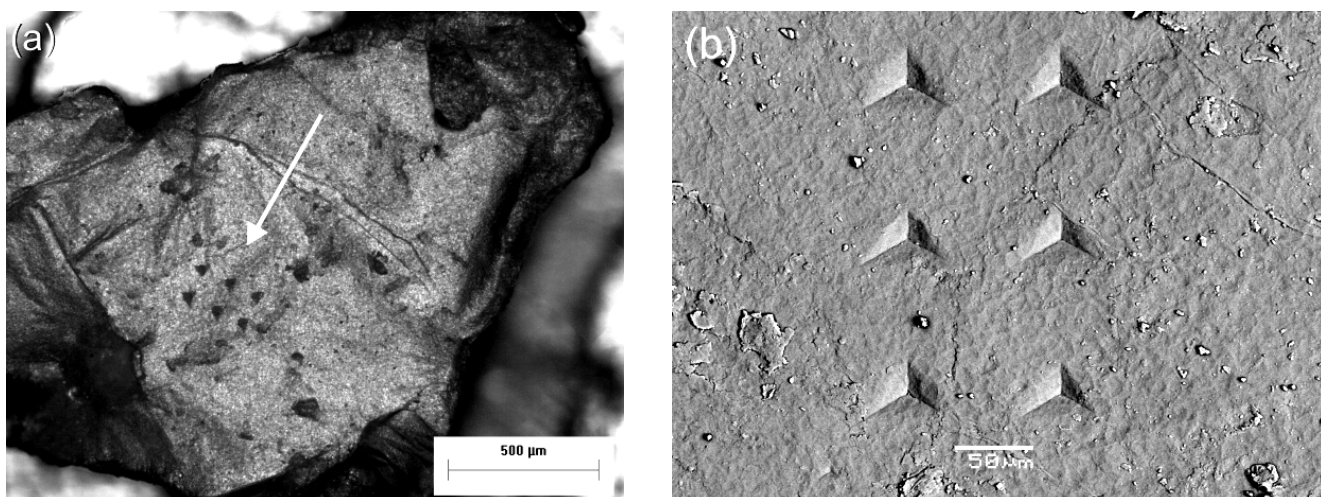


Figura 5.3 – Em (a) é mostrada uma imagem de microscopia óptica de uma amostra de caulinita e em (b) uma imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando a ampliação da matriz de indentações e detalhes da superfície.

A dependência dos valores da dureza (H_{IT}) e do módulo de elasticidade (E_{IT}), em função da profundidade de penetração, é apresentada respectivamente na Figura 5.4(a-b). O valor de médio de dureza apresentado pela caulinita foi igual a $42 \pm 0,6$ MPa, enquanto que, para o módulo de elasticidade, foi de $1,3 \pm 0,5$ GPa, para profundidades de penetração maiores que 2000 nm. A análise de variância com nível de significância de 0,05 mostrou que os valores médios de H_{IT} e E_{IT} não são significativamente diferentes, considerando as 10 amostras de caulinita. Sendo assim, as propriedades representadas na Figura 5.4 correspondem à média populacional de todas as amostras analisadas.

Um acréscimo para ambos os valores de H_{IT} e E_{IT} foi observado em baixos valores de profundidade de penetração, próximos a superfície (< 1000 nm). É conhecido que quando uma indentação é feita entre as asperidades (regiões de vale), as medidas de H_{IT} e E_{IT} por indentação instrumentada apresentam altos valores, e quando é feita em um topo de uma asperidade, os valores são baixos quando comparados com a situação de uma indentação ter sido feita em uma superfície plana [149,150]. Por melhor que amostras possam ser polidas, as superfícies sempre possuem ondulações que podem apresentar alturas de poucos nanômetros [151]. Assim, a rugosidade superficial afeta os valores de dureza em baixos valores de penetração. Para avaliar este efeito, a rugosidade foi medida por um microscópio de força atômica (análise na próxima seção).

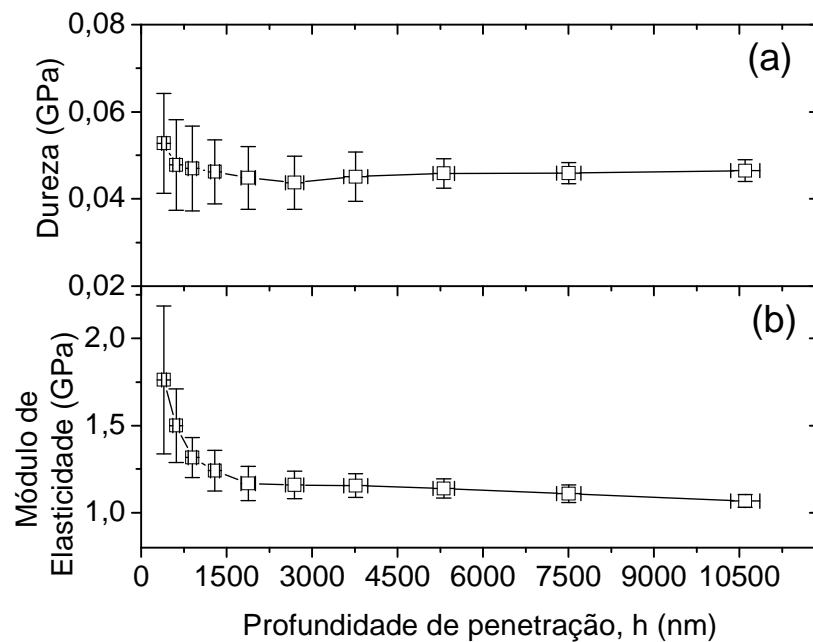


Figura 5.4 – Propriedades mecânicas da caulinita. Em (a) é mostrado o comportamento da dureza e em (b) do módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração.

5.3.2 Limitações na determinação do módulo de elasticidade

Informações sobre a rugosidade da caulinita foram obtidas nas 10 amostras investigadas por microscopia de força atômica. Como um exemplo, a Figura 5.5 apresenta imagens de duas regiões da amostra da Figura 5.3(a). Através da análise de todas as imagens (duas por amostra), a rugosidade média (R_a) apresentou um valor médio de 86 nm e desvio médio quadrático (R_{ms}) (desvio padrão) de 106 nm, ou seja, 86 ± 106 nm.

A relação entre R_{ms} e R_a para um perfil randômico Gaussiano é $R_{ms} / R_a = (\pi / 2)^{1/2}$ [87]. O valor experimental de R_{ms} / R_a , quando comparado ao perfil randômico Gaussiano, apresenta um erro percentual de 2 %. Os valores aleatórios de R_a do intervalo de 25 para 500 nm dependem da região superficial. Com esta informação tomou-se certo cuidado, e os testes de indentação foram realizados em regiões selecionadas das amostras, as quais apresentavam baixa rugosidade superficial. Os valores de rugosidade são importantes na quantificação do nível da profundidade de penetração, em que os valores de dureza e módulo de elasticidade são afetados quando medidos por indentação instrumentada [151]. A norma ISO 14577 [40] para indentação instrumentada sugere para a obtenção de valores médios homogêneos de dureza e módulo de elasticidade, que os testes devem ser

realizados em profundidades de penetração superior a 20 vezes o valor de R_a . Para o caso deste trabalho, a norma prediz um valor superior a 2000 nm, fazendo validar os valores médios de H_{IT} e E_{IT} apresentados anteriormente (Figura 5.4).

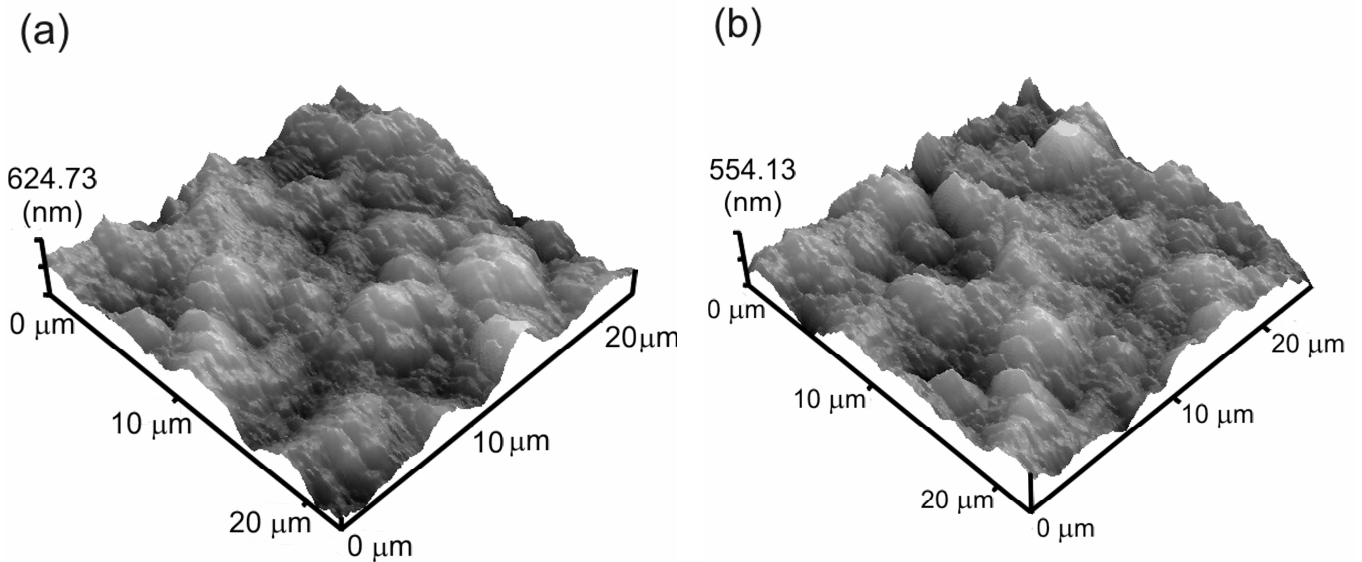


Figura 5.5 – Imagens topográficas tridimensionais da superfície da caulinita obtidas por microscopia de força atômica. Em (a) é mostrado o comportamento da região 1 e em (b) da região 2.

Bobji e Biswas (1999) [152] estudaram a influência da rugosidade em resultados de indentação e propuseram que quando a profundidade de contato (h_c) é maior ou igual a quatro vezes ao desvio médio quadrático da rugosidade (R_{ms}) ($h_c \geq 4 R_{ms}$), a medida do módulo de elasticidade não é mais confiável. Substituindo o valor de R_{ms} nesta relação, é encontrado um valor de 424 nm para a profundidade de contato. Então, para valores de h_c superior a 424 nm, a magnitude do espalhamento é quantificada por um parâmetro estatístico não dimensional, também conhecido por coeficiente de variação (CV) calculado [153] pela relação $CV = (\sigma / \mu) \times 100\%$, onde σ é o desvio padrão e μ é o valor médio da grandeza física para uma dada profundidade de penetração. O valor de CV encontrado para o módulo de elasticidade foi menor que 15 %, mostrando que esses valores são estatisticamente homogêneos na região de 100-500 nm, e que a rugosidade superficial não afeta as medidas de módulo de elasticidade para esta região de profundidade. Para valores de h_c inferiores a 100 nm, o efeito da rugosidade [151-153] restringe a determinação das propriedades mecânicas usando o método de Oliver e Pharr (1992) [11,93], devido a erros

cometidos na estimativa da área de contato projetada. Então, os valores de módulo de elasticidade não foram avaliados neste nível de profundidade (Figura 5.6).

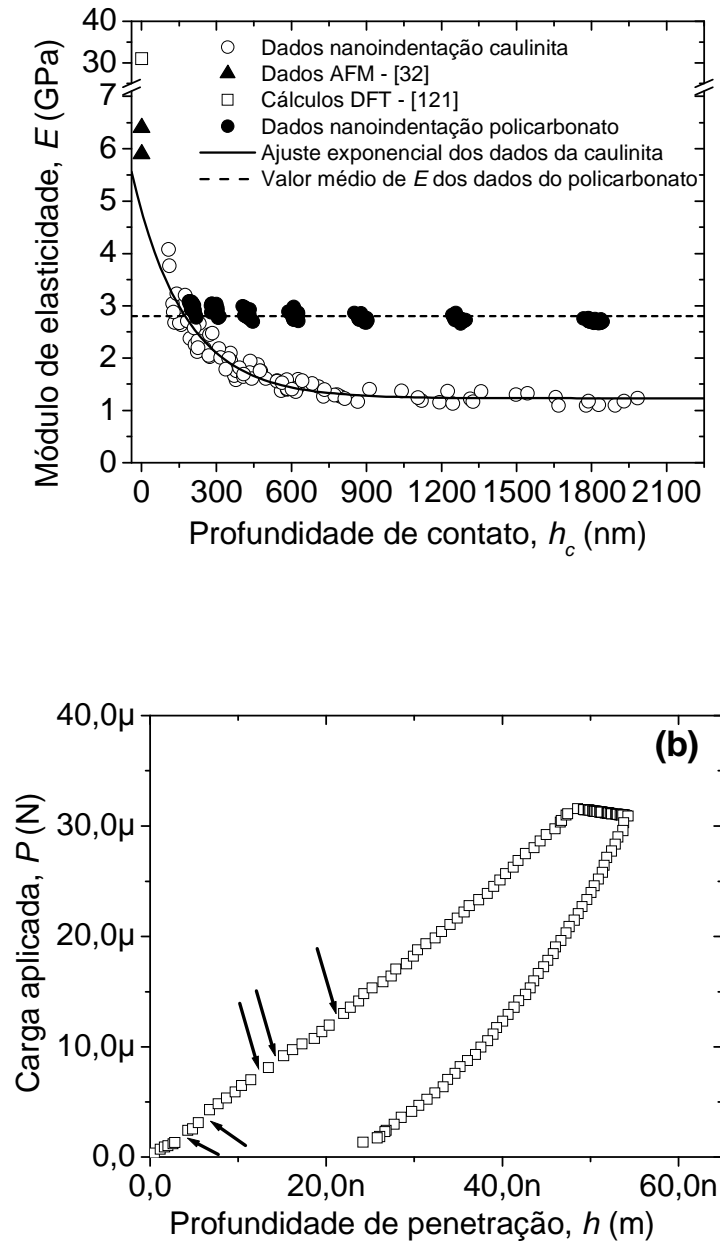


Figura 5.6 – Em (a) é apresentado o comportamento do módulo de elasticidade da caulinita em função da profundidade de contato e em comparação com valores teórico e experimental e do policarbonato. Em (b) é mostrado uma curva típica de carga aplicada em função da profundidade de penetração obtida por indentação instrumentada realizada em região de nano escala para a amostra de caulinita. As discontinuidades indicadas pelas setas são eventos de fratura de lamelas.

Considerando que a rugosidade superficial da amostra de caulinita fosse desprezível e supondo um indentador ideal, cuja extremidade da ponta piramidal termina em um único átomo, a relação $P = 1,9321 E h^2$ [154] para uma deformação puramente elástica para uma ponta Berkovich ideal poderia ser usada para estimar o módulo de elasticidade a partir do ajuste numérico da curva experimental P vs h^2 . Então, o módulo de elasticidade $E = 31$ GPa obtido de cálculos teóricos por Sato e colaboradores (2005) [121], poderia ser comparável aos valores experimentais para profundidades de penetração menores que 20 nm (Figura 5.6(b)). Entretanto, um típico indentador Berkovich tem um arredondamento na extremidade da pirâmide (raio da ~ 100 nm) e o módulo de elasticidade medido abaixo de 100 nm não é confiável devido aos erros cometidos pelo efeito da rugosidade superficial.

Realizando um ajuste numérico por meio de uma função exponencial decrescente de primeira ordem aos dados experimentais obtidos por indentação instrumentada (Figura 5.6(a)), é observado que os valores do módulo de elasticidade de Prasad e colaboradores (2002) [32] para baixos valores da profundidade de contato estão em concordância com os valores obtidos neste trabalho. O decréscimo dos valores de módulo de elasticidade obtidos por indentação com a carga aplicada e profundidade de contato está relacionado com a ocorrência de fratura de lamelas abaixo da ponta do indentador. Para cargas aplicadas menores que 30 μ N (Figura 5.6(b)) é observada a presença de descontinuidades (“pop-ins”) na curva P vs. h , como indicado pelas cinco setas. O comportamento de eventos de fratura na curva P vs. h foi previamente discutido, como visto nos resultados apresentados no capítulo 4 para a grafite (HOPG).

Para materiais que não apresentam eventos de fratura na curva de carregamento P vs. h , o valor medido para o módulo de elasticidade por indentação instrumentada não depende da penetração, quando a carga aplicada é variada. Com o objetivo de mostrar este efeito, o valor constante do módulo de elasticidade (E_{IT}) para o policarbonato em função da profundidade de contato é mostrado na Figura 5.6(a). O valor médio de todas as medidas de E_{IT} para o policarbonato forneceu o valor de $2,8 \pm 0,1$ GPa.

No caso da caulinita, as descontinuidades estão relacionadas com fraturas de lamelas geradas pela quebra de ligações químicas [98], a partir de certa intensidade de tensão abaixo da ponta do indentador, o qual faz com que a carga crítica para a propagação de uma trinca seja alcançada [72]. “Pop-ins” são observados em materiais lamelares tal

como no dissulfeto de nióbio intercalado com cátions hidratados (2H-NbS_2) [29], nos semicondutores selenetos de gálio e índio [31], em cristais lamelares de iodeto de chumbo [30] e na grafite [26].

O decréscimo do módulo de elasticidade com o aumento da carga aplicada é explicado pela ocorrência de eventos de fratura produzidos durante a indentação. Através das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na Figura 5.7, pode ser comprovada a ocorrência da fratura de lamelas na caulinita. Na Figura 5.7(a) é apresentada a imagem de uma indentação feita com a ponta Berkovich, para carga aplicada de 100 mN, para o tempo de carregamento e em carga máxima de 15 s. A imagem (Figura 5.7(a)) mostra uma impressão residual da área penetrada e no centro da indentação (quadrado em destaque), pode-se observar que ocorreu a formação de trincas. Na Figura 5.7(b), uma ampliação da região de interesse é mostrada com detalhes do processo de fratura (trincamento) indicados pela seta, onde um comportamento na forma de fratura em degraus (blocos de lamelas) é exibido. O valor exato da carga aplicada em que ocorre a formação desta fratura não pode ser determinado, pois os eventos de fratura não geram “pop-ins” de grande extensão, como em outros materiais lamelares. Isto se deve à baixa resistência mecânica dos ‘macro-cristais’ de caulinita oferecida quando submetidos a testes de indentação. Assim, o sistema instrumentado não detecta claramente as discontinuidades e ou “pop-ins” na curva de carregamento, neste nível de carga aplicada. A Figura 5.7(c) mostra uma representação esquemática do processo de fratura de cristal lamelar, que ocorre no centro da impressão residual devido à elevada concentração de tensão mecânica de contato, conforme verificado na análise fractográfica para a grafite (HOPG) (ver seção 4.3.2). Com o aumento em carga aplicada (P) existe uma densificação de camadas lamelares abaixo do indentador.

Quando o fator intensificador de tensão atinge o seu valor crítico [72], conforme o critério de energia de Griffith, a energia de superfície é utilizada para a criação de uma superfície de fratura [54,55,65]. Conforme modelo morfológico de trincas de Cook e Pharr [68], uma trinca paralela à direção de aplicação de carga é nucleada, e denominada de trinca mediana. A fratura provavelmente ocorre durante o carregamento [109-111].

Em materiais lamelares a ocorrência de “pop-ins” está predominantemente relacionada com eventos de fraturas de planos lamelares, como discutido no Capítulo 4. Este comportamento restringe a determinação de propriedades elásticas devido à

ocorrência de fraturas durante o processo de indentação, e a aplicação desta técnica para materiais lamelares requer cuidado, quando o regime elástico do material é excedido.

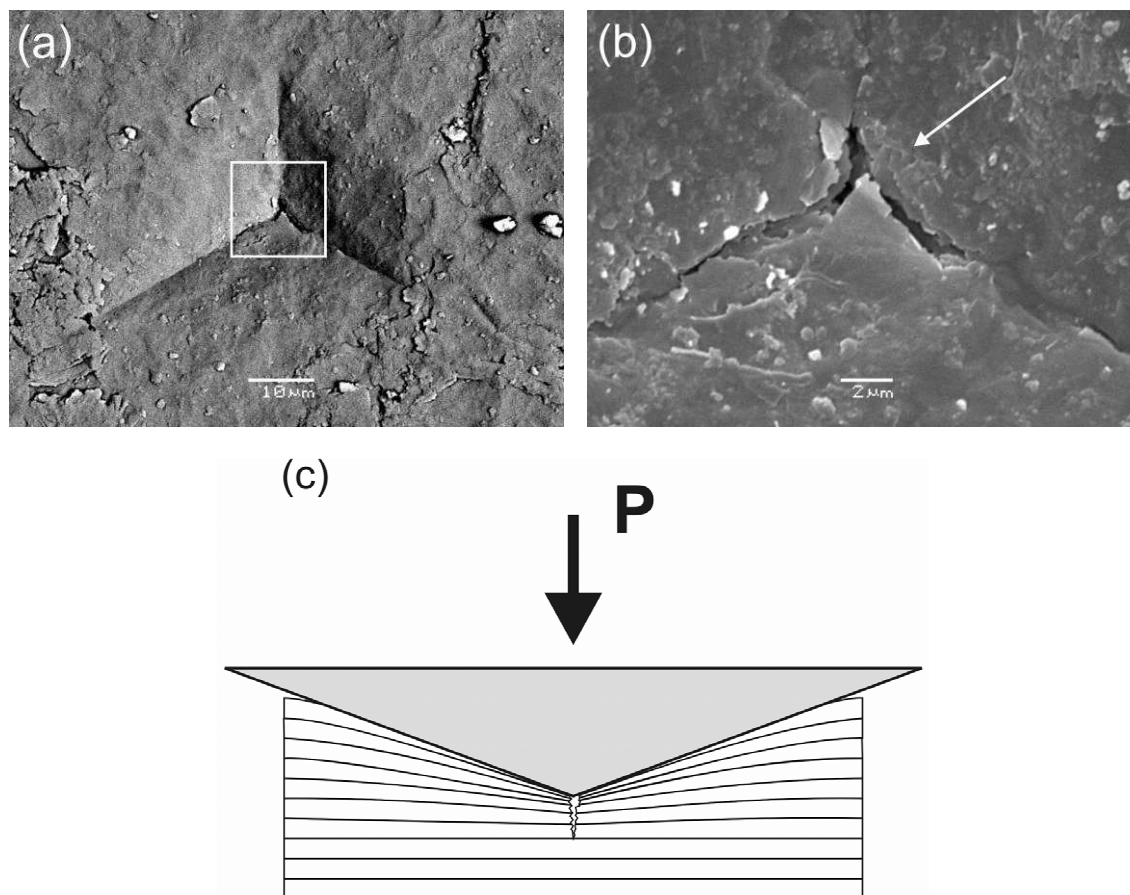


Figura 5.7 – *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura em (a) de uma indentação produzida com uma carga aplicada de 100 mN e em (b) a ampliação da região central de (a) mostrando detalhes da fratura de camadas de lamelas indicada pela seta branca. Em (c) é apresentada uma representação esquemática do sistema de indentação em um cristal lamelar e o evento de fratura produzido no carregamento.*

5.3.3 Influência de tratamento térmico nas propriedades mecânicas

Com o tratamento térmico realizado em 4 amostras de caulinita para cada valor de temperatura (1100 °C e 1400 °C) por 1 h em ar, mudanças nas propriedades mecânicas e estruturais foram observadas.

O processo de decomposição térmica da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) inicia-se com a ocorrência de desidratação (perda de água) na região de 100-120 °C e procede com a desidroxilação da estrutura (perda de água da condensação do grupo interlamelar hidroxila) [133-145]. A formação da metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) juntamente com a fase amorfa de

sílica livre ou sílica não-cristalina ($\text{SiO}_2\text{-NC}$) ocorre na região de temperatura de 500-900 °C. Esta reação é endotérmica e é acompanhada pela reorganização do alumínio octaetricamente coordenado para um alumínio tetraetricamente coordenado na metacaulinita. A transformação da metacaulinita para uma estrutura tipo espinélio e mais $\text{SiO}_2\text{-NC}$ ocorre no intervalo de temperatura de 900-1100 °C (reação exotérmica). A mulita 3:2 ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$), um material duro e desejado na formulação de cerâmicas, é formada por vários patamares de temperatura no intervalo entre 900-1550 °C, a partir da fase espinélio Al-Si. A cristobalita, que cristaliza-se em 1250 °C, é formada a partir de $\text{SiO}_2\text{-NC}$. Com base nesses resultados, a hipótese de que as amostras dos ‘macro-cristais’ de caulinita tratados termicamente a 1400 °C sejam transformados em mulita e em uma fase de sílica não-cristalina torna-se forte.

A Figura 5.8 mostra os espectros de difração de raios-X das amostras de caulinita (espectro (a)) e após tratadas termicamente nas temperaturas de 1100 °C (espectro (b)) e 1400 °C (espectro (c)). Como podem ser visualizados na Figura 5.8(a), os picos de difração rotulados como (001)-(004) são atribuídos a seqüência de reflexões basais características da caulinita com distância basal ($d_{(001)}$) igual a 7,16 Å [79,80,137,155-159].

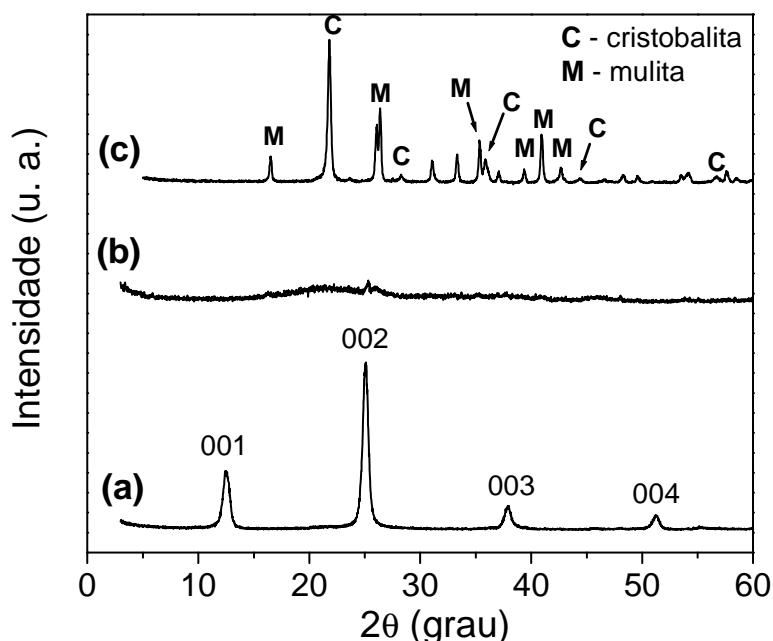


Figura 5.8 – Difractogramas de raios-X da caulinita em (a), da caulinita após tratamento térmico a 1100°C em (b) e 1400°C em (c).

A observação somente das reflexões basais indicam que os ‘macro-cristais’ de caulinita estão perfeitamente orientados, como poderia ser esperado para monocristais. A intensidade de reflexão (002), maior que a reflexão (001), está relacionada com a distorção da rede causada pelas tensões mecânicas no interior da amostra, desde que estas não são totalmente planas, mas levemente curvadas. Outras fases não foram detectadas por difração de raios-X nas amostras de caulinita.

Após tratamento térmico em 1100 °C das amostras de caulinita (ver Figura 5.8(b)), a estrutura lamelar foi destruída, mas os ‘macro-cristais’ preservaram a mesma aparência macroscópica. Isto fica evidente quando se compara o espectro da caulinita (Figura 5.8(a)) com o espectro da caulinita após tratamento térmico a 1100 °C (Figura 5.8(b)), observando a ausência dos picos de reflexão (001)-(004) correspondentes a caulinita. O espectro de difração mostra a existência de uma fase majoritária de sílica amorfa [136,137,142,145], e com várias e pequenas reflexões atribuídas à caulinita (002). O espectro de difração de raios-X da caulinita após tratamento térmico em 1400 °C mostra que os ‘macro-cristais’ formaram as fases cristalinas mulita e cristobalita [136,137,142,145], as quais são indicadas respectivamente por M e C no espectro da Figura 5.8(c).

A Figura 5.9 apresenta os espectros na região do infravermelho das amostras de caulinita (espectro (a)) e após tratadas termicamente nas temperaturas de 1100 °C (espectro (b)) e 1400 °C (espectro (c)). No espectro da caulinita (Figura 5.9(a)) as bandas observadas em 3697, 3669 e 3652 cm^{-1} são relativas às hidroxilas externas e a banda em 3620 cm^{-1} , à hidroxila interna. Ainda, neste espectro são observadas as bandas 758 e 795 cm^{-1} , as quais são atribuídas às deformações angulares das ligações Si-O-Si e Al-O-Si [79,80,156-158,160-162]. Após tratamento térmico em 1100 °C nas amostras de caulinita (Figura 5.9(b)), a região do espectro relativa às hidroxilas entre 3200 e 3800 cm^{-1} é bastante afetada, principalmente em relação à eliminação destas bandas e caracterizando uma desordem estrutural. Do lado direito do espectro, na região entre 1500 e 400 cm^{-1} , as bandas apresentam certa suavidade e são atribuídas às ligações metal-oxigênio, características de uma mistura de óxidos. Estes dados indicam que as amostras de caulinita passaram por processo de desidroxilação [161]. Após tratamento térmico em 1400 °C (ver Figura 5.9(c)), as bandas em 1168 e 1123 cm^{-1} e em 907, 828 e 737 cm^{-1} são atribuídas respectivamente às vibrações das ligações Si-O e Al-O [163]. Estes resultados (Figuras 5.8 e 5.9) mostram que os ‘macro-cristais’ tiveram uma modificação estrutural, indicando que a mulita foi formada.

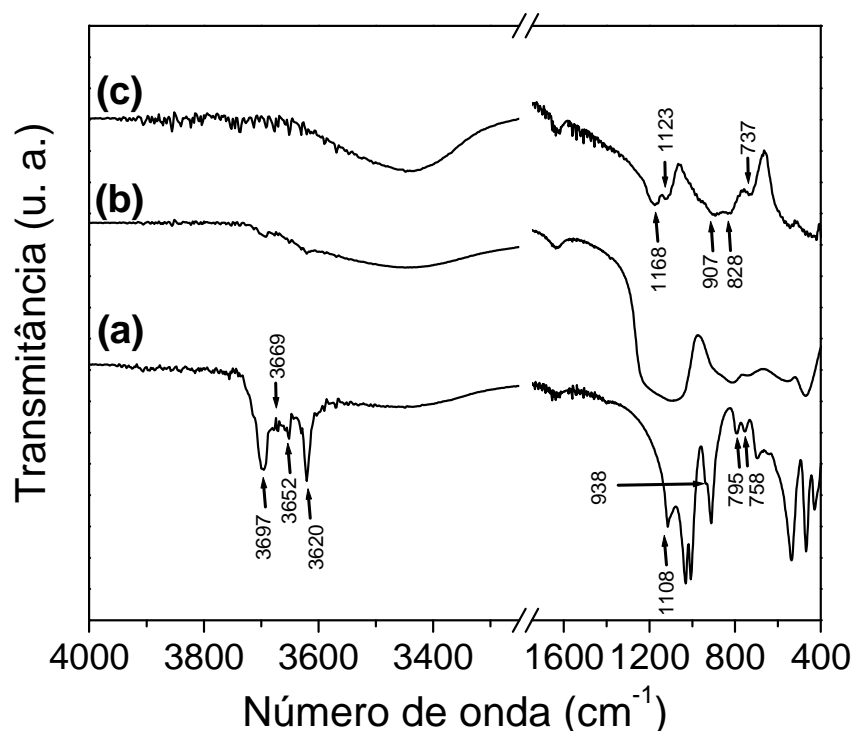


Figura 5.9 – Espectros na região do infravermelho da caulinita em (a), da caulinita após tratamento térmico 1100°C em (b) e 1400°C em (c).

Os testes de indentação instrumentada foram realizados para as cargas aplicadas de 12,5 mN a 100 mN. A Figura 5.10 apresenta o comportamento dos valores da dureza e do módulo de elasticidade da caulinita e após os tratamentos térmicos (TT) em função da profundidade de penetração. A dureza (Figura 5.10(a)) apresentou valores médios de 40 ± 3 MPa (caulinita), $0,35 \pm 0,23$ GPa (após TT em 1100 °C) e $7,05 \pm 1,2$ GPa (após TT em 1400 °C). O módulo de elasticidade (Figura 5.10(b)) apresentou valores médios de $1,12 \pm 0,05$ GPa (caulinita), $6,9 \pm 2,3$ GPa (após TT em 1100 °C) e $61,5 \pm 15,9$ GPa (após TT em 1400 °C).

Comparado os valores médios de H_{IT} e E_{IT} da caulinita com os valores após tratamento térmico, verifica-se um aumento na resistência mecânica deste mineral. Após os tratamentos térmicos de 1100 °C e 1400 °C, os valores medidos para a dureza aumentaram em 8 e 150 vezes respectivamente, quando comparados com o valor da dureza da caulinita. Para o módulo de elasticidade, os aumentos nos valores medidos após os tratamentos térmicos foram de 6 e 55 vezes respectivamente.

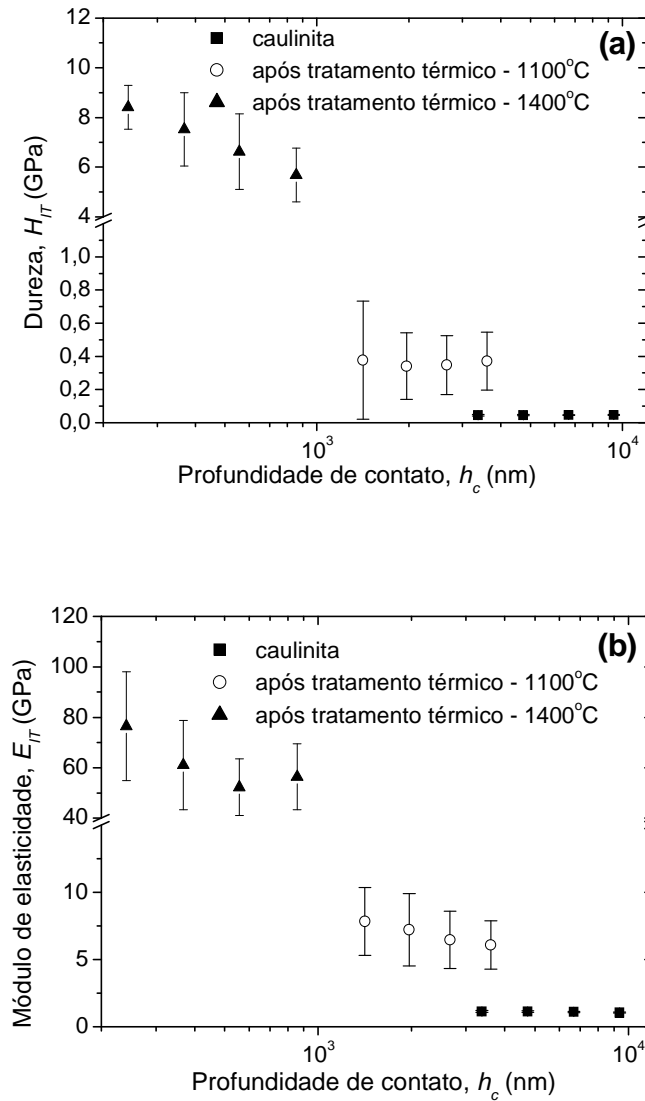


Figura 5.10 – Propriedades mecânicas da caulinita e após tratamento térmico nas temperaturas de 1100°C e 1400°C. Em (a) é mostrado o comportamento da dureza e em (b) do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato.

Os acréscimos em H_{IT} e E_{IT} da caulinita e após tratamento térmico a 1400 °C (composto por mulita) podem ser correlacionados com as variações dos valores do módulo de elasticidade volumétrico, definido pela relação $K = \Delta p.(\Delta V/V_0)^{-1}$ (módulo de compressibilidade) [164]. Sato e colaboradores [122] realizaram cálculos com a teoria de densidade funcional (DFT), e estimaram o módulo de compressibilidade da caulinita em 23 GPa. Balzar e Ledbetter [165] realizaram medidas com o método de ultrassom e determinaram o módulo de compressibilidade da mulita em 174 GPa. Dentro do regime elástico-linear e para um dado valor constante de pressão hidrostática p , o material que apresentar o menor valor absoluto da deformação volumétrica ($\Delta V/V_0$) correspondente à

alteração fracionária no volume (V) com relação ao volume inicial (V_0), possuirá o maior valor de K e mais rígida é a estrutura do material.

Os altos desvios padrões dos valores médios de H_{IT} e E_{IT} da caulinita após tratamento térmico são devidos ao aumento da rugosidade superficial. A análise de rugosidade superficial por microscopia de força atômica não foi realizada, mas a análise das imagens por microscopia eletrônica de varredura permitiu uma informação qualitativa (ver Figura 5.11). Este efeito causou uma grande variação nas medidas da profundidade de contato e, conseqüentemente, nos valores das propriedades mecânicas. Devido ao tamanho reduzido das amostras de caulinita após tratamento térmico, um acabamento superficial (lixamento ou polimento mecânico) não pôde ser empregado, pois o mesmo poderia danificar as amostras. Além disso, com o aumento da dureza, a penetração é menor e o efeito da rugosidade é mais aparente. Visualizando a micrografia da Figura 5.11(a), observa-se que a caulinita possui uma superfície lisa e com pequenos fragmentos (blocos de lamelas) desprendidos na sua superfície. Observando a superfície da caulinita após tratamento térmico a 1100 °C (Figura 5.11(b)), pode ser observada uma superfície bastante ondulada e com grandes asperidades com diâmetros de até 3 a 5 μm .

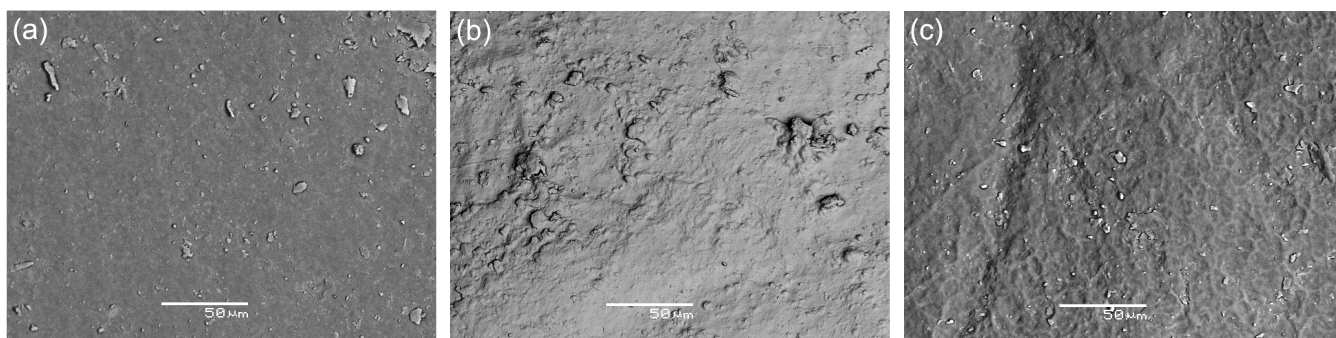


Figura 5.11 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrada a morfologia superficial das amostras de caulinita em (a), e após tratamento térmico nas temperaturas de 1100 °C em (b) e 1400 °C em (c).

Após o tratamento térmico a 1400 °C (Figura 5.11(c)), a superfície apresenta uma menor ondulação quando comparada com a amostra tratada a 1100 °C, e maior ondulação comparada à caulinita.

A Tabela 5.1 apresenta valores das propriedades mecânicas dureza Vickers (H_V), dureza Knoop (H_K) e módulo de elasticidade (E) da mulita consultados da literatura [166-172]. O valor médio da dureza (H_{IT}) obtido por indentação instrumentada para a caulinita após tratamento térmico a 1400 °C (composto por mulita) igual a 7,05 GPa está em concordância com o valor de H_K da mulita igual a 7,4 GPa [171] e, no entanto, abaixo do

valor encontrado para a H_V que oscila no intervalo de 11-15 GPa [166-170]. O valor médio do módulo de elasticidade (E_{IT}) obtido por indentação instrumentada para a caulinita após tratamento térmico a 1400 °C, igual a 61,5 GPa, está abaixo dos valores do módulo de elasticidade obtidos da literatura 150 GPa [171] e Bauccio 145 GPa [172].

Tabela 5.1 – Dureza Vickers (H_V), dureza Knoop (H_K) e módulo de elasticidade (E) da mulita. Dados coletados da literatura.

<i>Autores</i>	<i>Referência</i>	<i>Propriedades mecânicas</i>
Rezaie e colaboradores	[166]	$H_V = 11$ GPa
Lee	[167]	$H_V = 14$ GPa
Schneider e colaboradores	[168]	$H_V = 15$ GPa
Anyia e colaboradores	[169]	$H_V = 11,6$ GPa
Schneider e colaboradores	[170]	$H_V = 11$ GPa
Khor e colaboradores	[171]	$H_K = 7,4$ GPa e $E = 150$ GPa
Bauccio	[172]	$E = 145$ GPa

A discrepância dos valores de H_{IT} e E_{IT} (Figura 5.10) quando comparados com os valores consultados da literatura (Tabela 5.1) está relacionada com:

- i. Erro sistemático cometido na estimativa da profundidade de contato (h_c), devido à rugosidade superficial da amostra (Figura 5.11(c));
- ii. Efeito da porosidade no valor da propriedade mecânica, pois a mulita originada dos ‘macro-cristais’ pode ser formada por vazios ao longo do volume da amostra.

No caso (i), segundo Gerberich [173], o sistema de indentação instrumentada superestima a profundidade de contato. Isto ocorre por que o indentador primeiramente esmaga as asperidades até encontrar uma superfície plana, e a partir deste estágio, a indentação é realizada. Desta forma, os valores de H_{IT} e E_{IT} são subestimados, sem contar com os eventos de fratura que vierem ocorrer e contribuir com um acréscimo no valor de h_c . Supondo a situação em que os valores de H_{IT} e E_{IT} da caulinita após tratamento térmico a 1400 °C são determinados em h_c igual a 500 nm e numa superfície que possui um valor de R_a igual a 100 nm. Considerando a área de contato projetada para o indentador

Berkovich igual a $A(h_c) = 24,5h_c^2 + 300h_c + 1400h_c^{1/2}$, um erro percentual de 20 % em h_c devido à R_a ocasiona um erro percentual de 43,3 % em $A(h_c)$. Em consequência disso, ocorre uma propagação de erros na determinação de H_{IT} e E_{IT} , fazendo com que os valores determinados neste trabalho sejam inferiores quando comparados com os dados da literatura (Tabela 5.1).

No caso (ii), segundo Soares e colaboradores [174], o efeito da porosidade em filmes TiO_2 produzidos por oxidação anódica para as densidade de corrente de 15 e 30 mA/cm² respectivamente, faz com que os valores de E_{IT} iguais a 103 GPa e a 114 GPa medidos por indentação instrumentada sejam inferiores em relação ao mesmo material sem porosidade ($E = 283$ GPa [175]).

No entanto, mesmo com algumas limitações, a técnica de indentação instrumentada é fundamental para a determinação de propriedades mecânicas em materiais com dimensões reduzidas, como no caso da caulinita.

5.4. CONCLUSÕES

- i. Os valores médios de H_{IT} e E_{IT} dos ‘macro-cristais’, respectivamente, obtidos com o método de Oliver e Pharr [11,93] e medidos com ponta piramidal Berkovich são iguais a $42 \pm 0,6$ MPa e $1,3 \pm 0,5$ GPa, para profundidades de penetração maiores que 2000 nm;
- ii. A ocorrência de eventos de fratura (“pop-ins”) na curva carregamento da indentação instrumentada, a rugosidade superficial estimada por microscopia de força atômica e o efeito de arredondamento da ponta Berkovich são as limitações do método de Oliver e Pharr [11,93] para estimar o módulo de elasticidade em ‘macro-cristais’ de caulinita. Para valores de h_c inferiores a 100 nm, o efeito da rugosidade restringe a determinação do valor de E_{IT} . Com o aumento em carga aplicada, um decréscimo de E_{IT} em função da profundidade de contato é observado. Com o decréscimo em carga aplicada, o indentador piramidal apresenta um comportamento de um indentador esférico. Estes três efeitos ocorrem e causam erros na estimativa da área de contato projetada;

- iii. A estrutura lamelar é destruída após tratamentos térmicos em 1100 °C e 1400 °C, e os ‘macro-cristais’ são transformados em mulita e em uma fase amorfa de sílica não-cristalina, conforme a análise dos espectros de difração de raios-X e infravermelho. Resultados da literatura reforçam esse resultado;
- iv. Os valores médios de H_{IT} são iguais a 0,04 GPa (‘macro-cristais’), 0,35 GPa (após tratamento em 1100 °C) e 7,05 GPa (após tratamento em 1400 °C). Os valores médios de E_{IT} são iguais a 1,1 GPa (‘macro-cristais’), 6,9 GPa (após tratamento em 1100 °C) e 61,5 GPa (após tratamento em 1400 °C). As limitações mais prováveis no método de Oliver e Pharr [11,93], neste caso, são os efeitos da rugosidade superficial e da porosidade.

CAPÍTULO 6

LIMIAR DE TRINCAS GERADAS POR INDENTAÇÃO VICKERS EM MATERIAIS FRÁGEIS

Este capítulo apresenta o estudo do limiar de carga aplicada para a nucleação de trincas radiais sob teste de indentação Vickers em materiais frágeis. A aplicação de carga através do indentador no material, com base no critério energético de Griffith, gera a nucleação de trincas em materiais frágeis. A compreensão do enfoque probabilístico da resistência mecânica permitiu o desenvolvimento de uma nova metodologia baseada na estatística de Weibull para determinar o fator de intensidade de tensão responsável pela nucleação de trincas. Com base no modelo discutido neste capítulo, a tenacidade à fratura do ‘pseudo-lamelar’ cianita foi determinada com os detalhes sendo apresentados no capítulo 7.

6.1. INTRODUÇÃO

A técnica de indentação tem sido amplamente usada para medir a tenacidade à fratura em materiais frágeis [72,75]. É uma técnica relativamente simples e não requer amostras de grandes dimensões. A tenacidade à fratura é avaliada a partir da medida do comprimento das trincas radiais produzidas ao redor das indentações. Se a carga está abaixo do valor do limiar, trincas não são produzidas.

Vários modelos têm sido propostos para explicar o início de microtrincas [69,70,72,75]. Alguns deles calculam a carga mínima necessária para propagar a microtrinca, considerando a distribuição de tensão de tração sob o indentador [70,72,74], ou assumem a competição entre deformação plástica e fratura na região do contato mecânico [75] ou consideram as condições para nucleação da microtrinca pela intersecção de bandas de deslizamento (ou cisalhamento) através do volume abaixo do indentador [69,74].

Outros modelos têm usado uma distribuição estatística para analisar o limiar de carga. Dal Maschio e colaboradores [176] usaram a distribuição de Gauss e definiram o limiar como a carga em que existe a probabilidade de fratura de 50 % para produzir uma trinca radial em dois vidros de diferentes composições. As cargas mínimas de $1,4 \pm 0,5$ N e $1,9 \pm 0,7$ mN foram obtidas usando este critério para os vidros comercial alcalino e borosilicato, respectivamente. Mikowski [177,178] efetuou 10 testes de indentação Vickers para cada valor de carga aplicada no intervalo de 100 a 1000 mN, em vidro comercial alcalino. A Tabela 6.1 apresenta a evolução do número acumulado de trincas radiais primárias (n_P) e secundárias (n_S) em função da carga aplicada (P), onde o limiar está no intervalo de 100 a 200 mN.

Tabela 6.1 – Resultados dos histogramas estatísticos do estudo de Mikowski [177,178]. Número acumulado de trincas radiais primárias (n_P) e secundárias (n_S) nucleadas em 10 indentações e em diferentes níveis de carga aplicada (P).

P (mN)	n_P	n_S	P (mN)	n_P	n_S
100	0	0	600	27	11
200	11	6	700	30	6
300	19	5	800	30	8
400	25	5	900	32	10
500	27	9	1000	32	17

A estatística de Weibull tem sido extensivamente usada para caracterizar variabilidade da resistência mecânica em materiais frágeis [179]. A estatística é baseada na teoria do ‘elo mais fraco’, onde o material cerâmico é associado a uma hipotética corrente para a qual sua resistência mecânica não pode ser maior do que o seu elo mais fraco, pois havendo ruptura catastrófica, ao romper certa porção do corpo (elo) todo conjunto (corrente) é inutilizado. Alguns autores têm empregado esta teoria para estudar estatisticamente a variação da tenacidade à fratura obtida por métodos de indentação em vários materiais [180-182]. Originalmente, a estatística de Weibull é definida pelo uso de três parâmetros para caracterizar o material. Entretanto, em todos esses estudos, foi assumida a probabilidade acumulada de fratura da função de distribuição de Weibull de dois parâmetros. O parâmetro ‘ausente’ está relacionado com a carga mínima necessária para iniciar a nucleação de trincas, e foi assumido ser nulo. Isto é usualmente feito por que na análise de dados em situações reais é assumida a carga mínima em que o corpo de prova poderá falhar como sendo nula (abaixo da tensão mínima a ocorrência de fratura é nula).

Neste trabalho, o limiar de carga para a nucleação de trincas radiais nos cantos da indentação Vickers é investigado usando a estatística de Weibull, a partir dos resultados experimentais de Mikowski (Tabela 6.1) [177,178]. É empregado o uso de três parâmetros para definir a estatística de Weibull, a qual implica em assumir a existência de uma carga mínima limite onde, a partir deste valor, a nucleação de trinca não é nula. Uma expressão é obtida para estimar o fator de intensidade de tensão definido em 50 % da probabilidade de fratura para a nucleação de trincas radiais. A nova metodologia é obtida a partir da combinação do valor médio da função de densidade de probabilidade de Weibull (carga em que existe uma probabilidade de fratura de 50 %) (ver equação 2.20) [179] com a carga mínima para iniciar a propagação de uma trinca, nucleada a partir de falhas críticas pré-existent, como apresentado no modelo de Lawn e Evans (1977) (ver equação 2.18) [72]. O vidro comercial alcalino foi escolhido como o material modelo uma vez que é homogêneo e isotrópico para este propósito.

6.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A preparação das amostras de vidro comercial alcalino e os testes de microdureza Vickers foram realizados por Mikowski em seus trabalhos de iniciação científica (1999) [177] e conclusão de curso (2000) [178]. A seguir, será apresentada uma síntese da metodologia experimental empregada na época do estudo.

Amostras de vidro comercial alcalino (“commercial soda-lime float glass”) nas dimensões de 2 x 10 x 10 mm, e de composição química nominal: 71 % SiO_2 ; 13,8 % Na_2O ; 10 % CaO ; 0,7 % Al_2O_3 ; 4,0 % MgO foram utilizadas neste trabalho [58,59]. As superfícies das amostras apresentaram excelente qualidade de acabamento quando já adquiridas não sendo necessário o emprego de nenhuma técnica de polimento mecânico, somente uma limpeza com o ultra-som em banho com acetona nas superfícies a serem ensaiadas mecanicamente. Antes das amostras serem tratadas termicamente, elas foram imersas em água destilada e deionizada por um período de 24 h para o desenvolvimento das microfissuras pré-existent na sua superfície. Posteriormente, elas foram secas naturalmente em temperatura ambiente. Com o objetivo de aliviar as tensões residuais, as mesmas foram tratadas na temperatura de $540 \pm 1^\circ\text{C}$ / 1 h em ar, e a taxa de resfriamento foi de $1^\circ\text{C} / \text{min}$ [58,59].

Com o objetivo obter um conjunto estatístico representativo, 10 indentações Vickers para uma mesma carga em ar foram realizadas. Estas variaram de 100 a 1000 mN (passo de 100 mN) em temperatura de 20 °C. O tempo de aplicação das mesmas foi de 30 s. A distância de separação entre as indentações foi de 200 µm. Efeitos quimiomecânicos relativos à umidade do ar [183] foram minimizados através do uso de uma película de óleo silicone na superfície da amostra. As superfícies indentadas foram examinadas por microscopia óptica de reflexão para efetuar a coleta dos dados referentes ao número de trincas nucleadas e fazer o tratamento estatístico dos mesmos.

6.3. METODOLOGIA DE ANÁLISE

6.3.1 Estatística descritiva

Os testes de microdureza Vickers em vidro comercial alcalino conduziram em cada nível de carga aplicada (P) medido, das 10 indentações realizadas, a um número médio de trincas radiais (\bar{n}), a um desvio padrão (σ) e a um coeficiente de variação (CV), que foram calculados respectivamente pelas definições:

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^{10} \frac{n_i}{10}, \quad (6.1)$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{10} \frac{(n_i - \bar{n})^2}{9}}, \quad (6.2)$$

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{n}} \times 100\%, \quad (6.3)$$

onde n_i é o número de trincas radiais primárias nucleadas na i -ésima indentação.

6.3.2 Estimadores da probabilidade

Para escolher o estimador da probabilidade acumulada de ocorrência de falha (P_f) mais apropriado, para representar a P_f de n trincas radiais observadas na série de 10 indentações, os estimadores mais freqüentemente utilizados de acordo com os trabalhos de Bergman [184] e Sullivan e Lauzon [185] foram analisados:

$$P_f = \frac{n-0,5}{N}, \quad (6.4)$$

$$P_f = \frac{n}{N+1}, \quad (6.5)$$

$$P_f = \frac{n-0,3}{N+0,4}, \quad (6.6)$$

$$P_f = \frac{n - \frac{3}{8}}{N + \frac{1}{4}}, \quad (6.7)$$

onde N é o número máximo de trincas radiais nucleadas em todas as 10 indentações.

6.3.3 Estatística de Weibull

Considerando o problema da nucleação de trincas radiais primárias durante o teste de indentação Vickers, a função de probabilidade acumulada (P_f) na estatística de Weibull corresponde à probabilidade de nucleação de trincas radiais, e é dada por [64,77,179]:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{P - P_u}{P_0} \right)^m \right], \quad (6.8)$$

onde m é o módulo de Weibull, P é a carga aplicada, P_0 é um parâmetro de escala, e P_u é o parâmetro de localização que corresponde ao valor de carga aplicada onde abaixo deste é assumido que as trincas radiais não são nucleadas. Para materiais cerâmicos, resultados de ensaio mecânico de tração mostram que m se encontra no intervalo de 5 a 20 [64].

6.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.4.1 Análise pela estatística descritiva

Os valores do número médio de trincas radiais primárias (\bar{n}) e secundárias (\bar{n}_s), o desvio padrão (σ) e o coeficiente de variação (CV) em função do valor da carga aplicada (P) são apresentados na Tabela 6.2. Esta tabela mostra que o número médio, para ambos os tipos de trincas radiais, aumenta com o acréscimo de carga aplicada (P). Para as trincas

radiais primárias (\bar{n}), com o acréscimo em P ocorre um aumento de \bar{n} e um decréscimo de σ e CV , e ainda, a partir de um determinado valor de P o valor de \bar{n} será sempre igual a 4.

**Tabela 6.2 – Propriedades estatísticas do estudo de Mikowski [177,178].
Número médio de trincas radiais primárias e secundárias nucleadas
em 10 indentações e medidas em diferentes níveis de carga aplicada.**

Carga P (mN)	Trinca radial primária			Trinca radial secundária		
	\bar{n}	σ	CV (%)	\bar{n}_s	σ	CV (%)
100	0	0	0	0	0	0
200	1,1	0,88	80	0,6	0,84	141
300	1,9	0,74	39	0,5	0,71	141
400	2,5	0,53	21	0,5	0,53	105
500	2,7	0,48	18	0,9	0,57	63
600	2,7	0,67	25	1,1	0,74	67
700	3	0,47	16	0,6	0,70	117
800	3	0	0	0,8	0,63	79
900	3,2	0,42	13	1	0,94	94
1000	3,2	0,42	13	1,7	0,48	28

Na Figura 6.1, a variação do número médio de trincas radiais primárias (\bar{n}) com a carga aplicada (P) é mostrada. O limiar de carga para a nucleação de trincas radiais primárias (\bar{n}) está situado no intervalo de 100-200 mN.

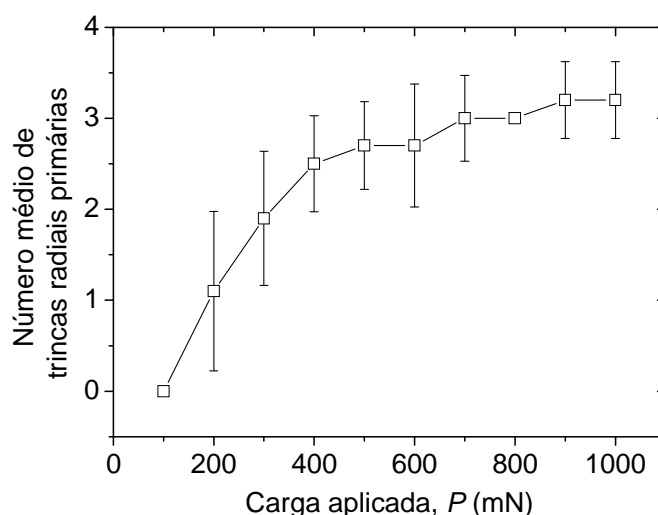


Figura 6.1 – Variação do número médio de trincas radiais primárias nucleadas em 10 indentações Vickers com a carga aplicada.

Para as trincas radiais secundárias (ver Tabela 6.2), com o acréscimo em P ocorre um aumento de \bar{n}_s e oscilações nos valores de σ e CV . Uma tendência de \bar{n}_s com a variação de P não é observada. Pode ser observado que o desvio padrão da medida do número médio de trincas radiais secundárias é maior do que a própria medida. Este comportamento é observado para as cargas aplicadas de 200 a 400 mN e 700 mN.

O sistema de trincamento radial primário apresenta um valor de saturação para P quando analisado em função de \bar{n} , sendo que somente este tipo de trinca radial foi analisado pela estatística de Weibull. Na Tabela 6.2, a variabilidade estatística (CV) no número médio de trincas radiais primárias (\bar{n}) é dependente da carga aplicada (P). Desta forma, a probabilidade acumulada de ocorrência de falha (P_f) deve ser constituída por um único grupo de dados medidos em diferentes níveis de P .

6.4.2 Análise dos estimadores da probabilidade

Baseado na análise dos parâmetros estatísticos definidos pelas equações (6.4)-(6.7), é possível comparar os estimadores da probabilidade como mostra a Figura 6.2. Os resultados mostrados nesta figura demonstram que não existe diferença para os diferentes estimadores da probabilidade realizados. Em princípio, qualquer um dos quatro estimadores pode ser utilizado na estatística de Weibull. Porém, as equações (6.4) a (6.7) foram comparadas por meio de simulações numéricas realizadas com o método de Monte Carlo, demonstrando certas diferenças entre si, conforme comentários a seguir [184,185].

Bergman verificou que quando o número de amostras, num ensaio mecânico de flexão por 3 pontos, foi variado de 10 para 50 (passo de 10), o estimador $P_f = \frac{(n-0,5)}{N}$ foi o que apresentou menor variação no valor médio do módulo de Weibull (m), sendo sua utilização mais apropriada para $N \geq 20$ [184]. Sullivan e Lauzon também efetuaram a variação no número de amostras de 10 para 100 (passo de 10), e verificaram que m manteve-se constante para este mesmo estimador (equação (6.4)) [185].

Com base nos estudos de simulação de Monte Carlo realizados com os estimadores (equações (6.4-6.7)) e também com a comparação efetuada na Figura 6.2, mesmo que esta comparação não tenha revelado qualquer diferença entre os estimadores, o estimador

$P_f = (n-0,5)/N$ foi escolhido para estimar a probabilidade acumulada de ocorrência de falha (fratura ou nucleação de trincas) na estatística de Weibull.

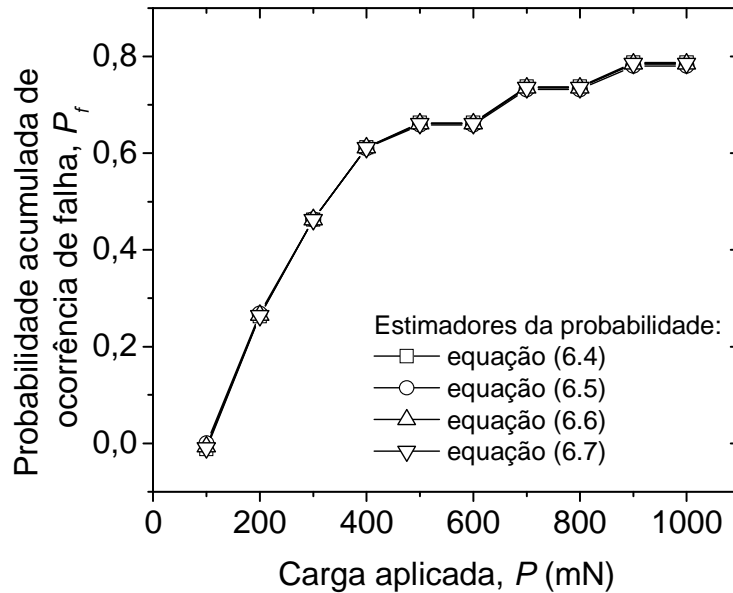


Figura 6.2 – Evolução da probabilidade acumulada de ocorrência de falha de acordo com Bergman [184] e Sullivan e Lauzon [185] em função da carga aplicada.

6.4.3 Análise pela estatística de Weibull

Os resultados experimentais mostrados na Tabela 6.2 indicam que o limiar de carga para a nucleação de trinca radial está no intervalo de 100-200 mN. Este pode ser comparado com as previsões da estatística de Weibull pela linearização da equação (6.8) com os dados experimentais para diferentes valores do limiar de carga P_u .

Dos dados na Tabela 6.2, e o estimador da equação (6.4), a relação entre $\ln\{\ln[1/(1-P_f)]\}$ e $\ln(P-P_u)$ linearizada pelo método dos mínimos quadrados é mostrada na Figura 6.3. Nesta situação, os dados referem-se ao número total de trincas para todas as cargas aplicadas (P) e para três diferentes valores de P_u (0, 100 e 180 mN). As linhas sólidas mostram que melhor ajuste dos dados foi com P_u igual a 180 mN.

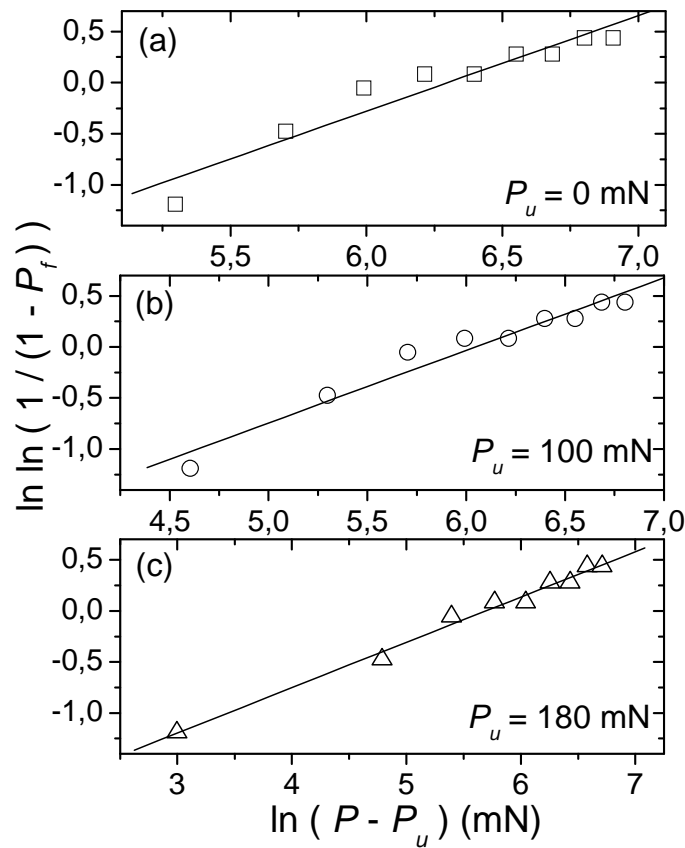


Figura 6.3 – Gráficos de Weibull para o número de trincas radiais primárias em função da carga aplicada, usando o estimador definido na equação (6.4). O parâmetro de localização assumiu os valores de 0 mN em (a), 100 mN em (b) e 180 mN em (c).

A Figura 6.4 mostra o comportamento das variações do módulo de Weibull (m) e do parâmetro de escala (P_0) como função do limiar de carga (P_u - parâmetro de localização). Ambos os parâmetros decrescem quando P_u tem seu valor aumentado. Na Figura 6.5, as variações do desvio padrão (σ), o coeficiente de correlação (R) e a soma dos desvios quadráticos são mostrados como função de P_u . É possível ver que na carga de 180 mN, o desvio padrão e a soma dos desvios quadráticos são mínimos e o coeficiente de correlação é um máximo (indicados pela seta), indicando a situação da menor dispersão estatística. Portanto, este é o valor para P_u que fornece o melhor ajuste dos dados e pode ser assumido como a carga crítica pela estatística de Weibull.

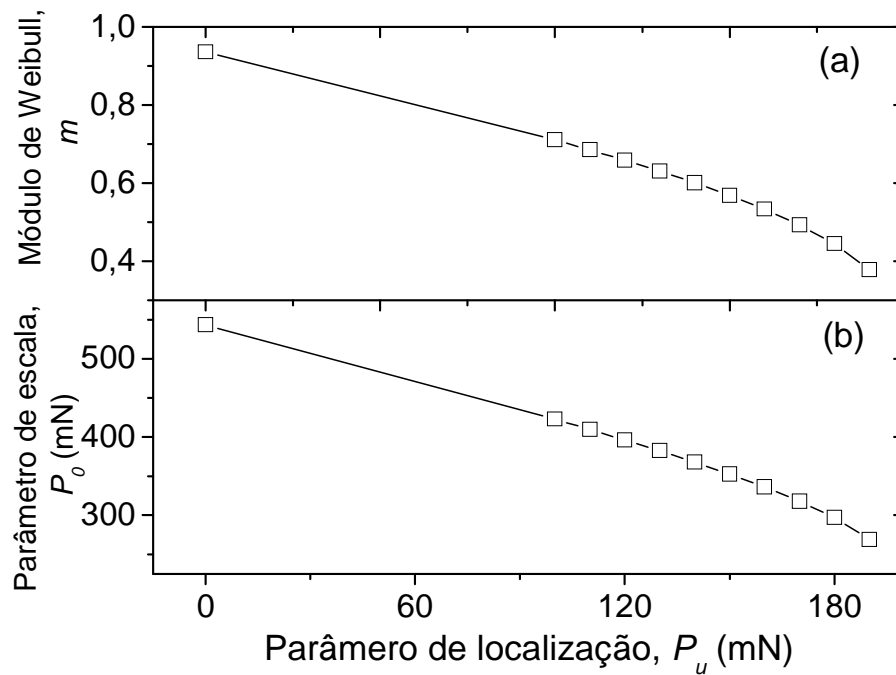


Figura 6.4 – Em (a) Módulo de Weibull e em (b) parâmetro de escala em função do parâmetro de localização (limiar de carga).

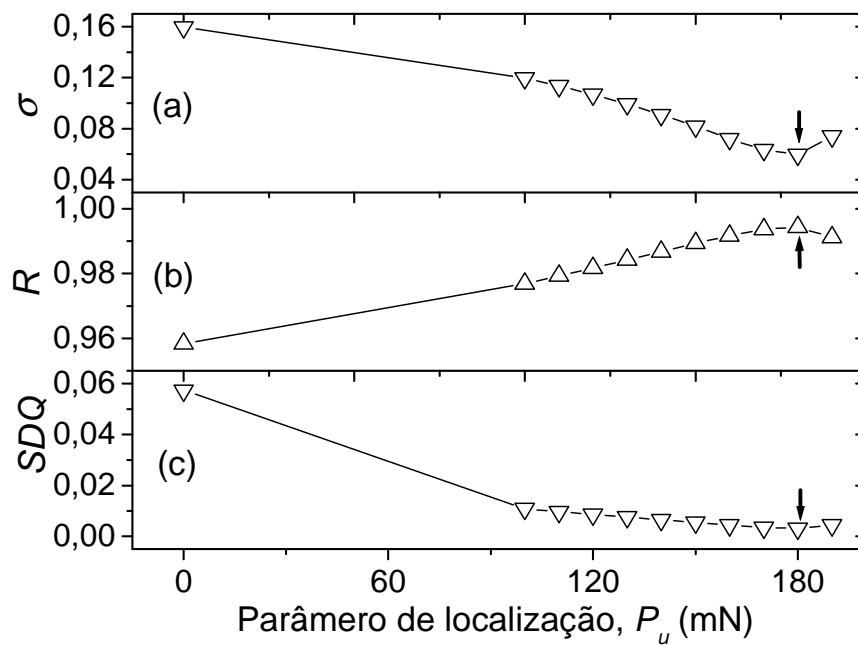


Figura 6.5 – Em (a) desvio padrão (σ), em (b) coeficiente de correlação (R) e em (c) soma dos desvios quadráticos (SDQ) em função do parâmetro de localização (limiar de carga).

A função de probabilidade acumulada de fratura P_f obtida da equação (6.4) (Tabela 6.2) é comparada com as previsões da estatística de Weibull (equação (6.8) na Figura 6.6 para diferentes valores de P_u . Um valor particular de carga é observado em 100 mN. Neste valor, trincas não foram observadas (ver Tabela 6.2). Na Figura 6.6(a), P_u é assumido ser zero e a probabilidade de fratura predita pela estatística de Weibull é de 20 % aproximadamente para uma carga aplicada de 100 mN, onde trincas não são observadas experimentalmente. Quando P_u é igual a 100 mN (Figura 6.6(b)), a probabilidade predita por Weibull está próxima de zero. Uma melhor concordância é obtida na Figura 6.6(c), quando P_u é assumido ser igual a 180 mN e é suportada pelos resultados mostrados na Figura 6.5.

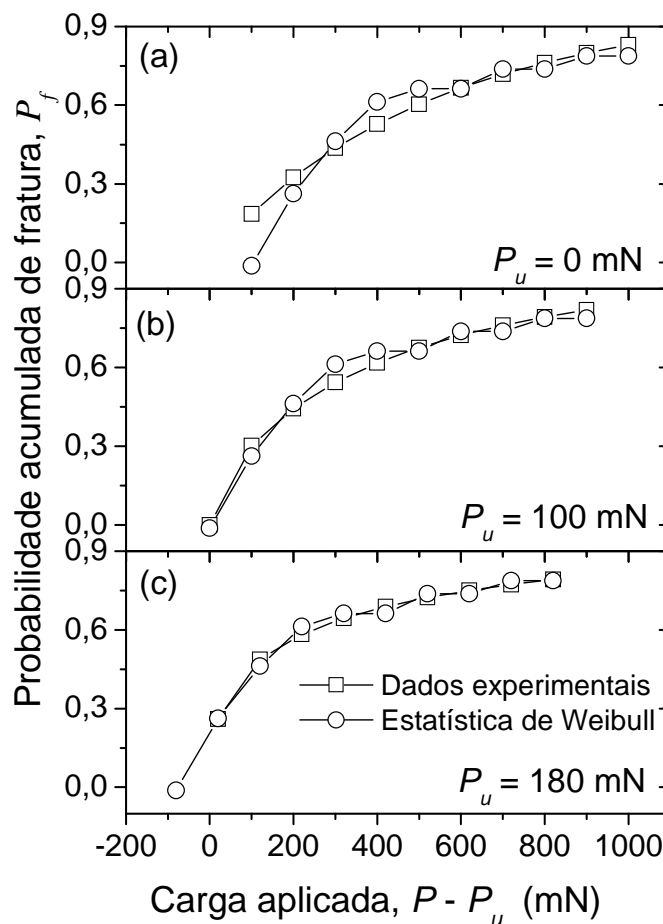


Figura 6.6 – Comparação entre as probabilidades acumuladas calculadas dos dados experimentais (equação 6.4) e com a abordagem pela estatística de Weibull (equação 6.8) em função da carga aplicada. Os limiares de carga são (a) 0 mN, (b) 100 mN e (c) 180 mN.

Chiang e colaboradores [74] relataram a carga crítica de 400 mN para nucleação de uma trinca radial em vidro. Dal Maschio e colaboradores [176] definiram a carga crítica em 50 % de probabilidade de formação de uma trinca e obtiveram um limiar de carga de aproximadamente 1,4 N. Harding e colaboradores [60] relataram um valor diferente, na região de 250 para 500 mN. Se um indentador canto de cubo é utilizado ao invés do indentador Vickers, uma carga crítica muito menor é obtida, entre 0,5 e 1,5 mN. Esses diferentes limiares de carga relatados na literatura não são surpreendentes. Anstis e colaboradores [56] relatam que trincas radiais são 20 % maiores em comprimento quando produzidas por indentações em ar e então comparadas com aquelas feitas em óleo de silicone. E também elas crescem com o tempo depois das indentações. As trincas radiais são nucleadas durante o descarregamento do indentador e sofrem forte influência do ambiente de teste [186]. Em pequenas cargas, no regime de sub-limiar, existe um tempo de espera (“pop-in”) para nucleação de trinca depois do descarregamento que depende do período de contato do indentador e do ambiente. Para tempos longos da ordem de 10 s em carga máxima, não existe influência do ambiente e trincas são nucleadas antes do completo descarregamento do indentador. Lathabai e colaboradores [187] definiram a carga crítica em 50 % de probabilidade acumulada e encontraram um valor de 20 N para testes de indentação realizados em atmosfera inerte. Se os testes forem feitos em ar e com 50 % de umidade relativa, o limiar de carga decresce para a região entre 0,6 – 1,9 N. Na Figura 6.2, o intervalo de carga de 300-400 mN é o valor em que existe 50 % de probabilidade acumulada de fratura (P_f). A Tabela 6.3 apresenta uma comparação dos resultados da literatura com os resultados obtidos neste trabalho. Como pode ser observado, o valor da carga crítica (limiar de carga) e em que existe 50 % de probabilidade acumulada de nucleação de trincas radiais obtidos deste trabalho são comparáveis com os dados relatados da literatura, fornecendo valores nos mesmo intervalo e ordem de grandeza.

Tabela 6.3 – Comparação entre os diferentes valores de carga crítica (P) e seu valor em 50% da probabilidade acumulada de fratura (P_f) para nucleação de trincas radiais em vidro comercial alcalino.

<i>Referência</i>	<i>P (mN)</i>	<i>P em 50% de P_f (N)</i>
Este trabalho	180-200	0,3-0,4
Harding e colaboradores [60]	250-500	-----
Chiang e colaboradores [74]	400	-----
Dal Maschio e colaboradores [176]	-----	1,4
Lathabai e colaboradores [187]	-----	0,6-1,9

O uso da estatística de Weibull de três parâmetros, ao invés de dois parâmetros como comumente utilizada, permitiu a determinação da carga crítica de 180 mN baseada em enfoque estatístico. Novos 30 testes de indentação foram realizados para cada carga de 150 e 180 mN, nas mesmas condições experimentais como descritos previamente, não revelando a nucleação de trincas radiais primárias e estreitando o limiar na região de 180 – 200 mN. A Figura 6.8 apresenta uma imagem representativa obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma indentação Vickers realizada para uma carga de 180 mN. Como pode ser observado pela imagem, trincas radiais primárias não foram nucleadas nos cantos da impressão Vickers, validando assim o enfoque probabilístico de Weibull aplicado aos dados experimentais apresentados na Tabela 6.2.

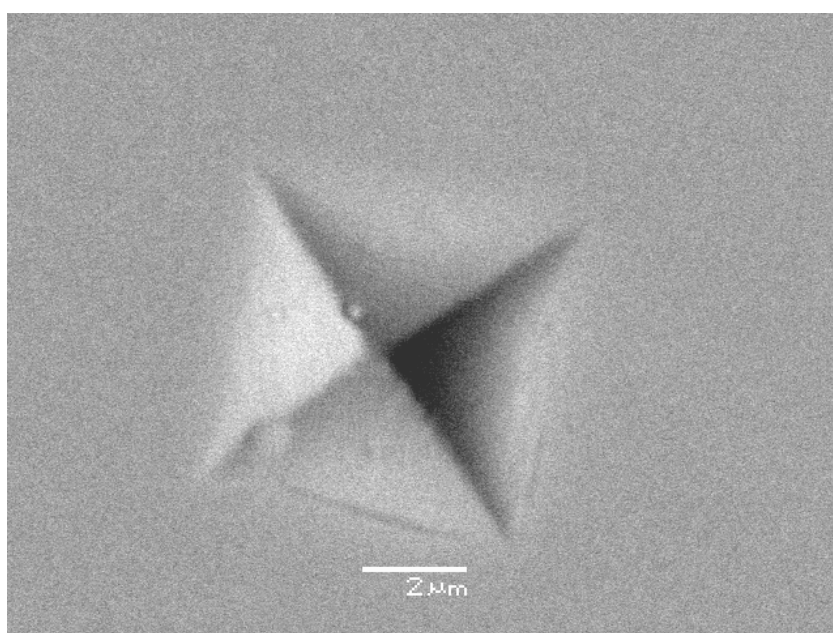


Figura 6.8 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando uma indentação Vickers realizada com a carga de 180 mN.

É assumido neste trabalho que o evento da carga aplicada para a nucleação de trinca radial em cada canto da indentação é independente. A origem da nucleação das trincas radiais [69,70,75] ocorre da interação de discordâncias, ou de bandas de deslizamento em materiais amorfos, ou de defeitos que existem no contorno da região deformada abaixo do indentador ou da extensão de microtrincas induzidas pela intersecção das linhas de deslizamento dentro da impressão. O último caso mostra ser a principal justificativa para a aplicação da estatística de Weibull para estimar o limiar de carga aplicada para a nucleação de trincas radiais. Existe uma pequena população de defeitos e falhas que, sob a ação do campo de tensão de indentação em um ponto particular e uma pequena microtrinca, poderá ser a origem e propagar a trinca radial [58]. Em vidros, observações experimentais

mostram que a trinca radial é nucleada durante o descarregamento [33], através da zona de deformação já formada por um grande número de defeitos. Este também pode ser o caso quando trincas radiais são nucleadas durante o carregamento como nas cerâmicas [33], quando a componente das tensões que dirige a propagação da trinca radial é trativa durante o carregamento.

Um ponto adicional para mencionar é um módulo de Weibull (m) com valor de 0,43 (Figura 6.4(a)), correspondente ao ajuste da Figura 6.3(c). Para engenharia de cerâmicas, m é usualmente encontrada estar no intervalo de 5-20 quando é considerada a distribuição da tensão de ruptura durante testes de tração [64]. Isto está geralmente associado à distribuição do tamanho do defeito e da sua distribuição espacial. No presente caso foi medida a carga necessária para gerar trincas nos cantos da indentação. Então, os pequenos valores de m estão relacionados ao espalhamento relativamente grande na resistência encontrada para o trincamento por indentação, e indicam um comportamento assintótico da função de densidade de probabilidade de fratura [77].

6.4.4 Fator de intensidade de tensão para a nucleação de trincas radiais

Uma estimativa do fator de intensidade de tensão (K_R) responsável pela nucleação de trincas radiais no canto da indentação Vickers será apresentada. Esta nova metodologia para determinar K_R está baseada na expressão desenvolvida por Lawn e Evans [72]. Este método consiste nas seguintes etapas: (i) estimar o limiar de carga aplicada (P) para a nucleação de trincas por meio da melhor função de ajuste da estatística de Weibull, (ii) calcular o módulo de Weibull (m) e o parâmetro de escala (P_0), (iii) calcular a carga crítica (P_C) em que existe a probabilidade de fratura de 50 % por meio da média da função de densidade de probabilidade da estatística de Weibull e (iv) calcular o fator de intensidade de tensão através da expressão [72,75]:

$$P_C = 1,6 \times 10^4 \left(\frac{K_R}{H} \right)^3 K_R. \quad (6.9)$$

A carga mínima para propagar uma microtrinca apresentada pelo modelo de Lawn e Evans [72] é considerada como a carga crítica de 50 % determinada na etapa (iii) ou em outras palavras, $P_C = \mu_{P_f}$. O valor da média da estatística de Weibull é dado por:

$$P_C = \mu_{P_f} = P_0 \Gamma \left(\frac{1}{m} + 1 \right). \quad (6.10)$$

Dal Maschio e colaboradores [176] usaram o valor da carga média da função de densidade de probabilidade da estatística de Gauss para estimar a carga crítica (P_C) em que existe o valor de 50 % da probabilidade de fratura. Portanto, combinando as equações (6.9) e (6.10), obtemos:

$$K_R = \left(\frac{P_0 \Gamma \left(\frac{1}{m} + 1 \right) H^3}{1,6 \times 10^4} \right)^{1/4} \quad (6.11)$$

que é a equação para estimar o fator de intensidade de tensão (K_R) para a nucleação de trincas radiais nos cantos das diagonais da impressão de uma indentação Vickers. Substituindo os valores da dureza Vickers do vidro comercial alcalino ($H_V = 5,5$ GPa) [180], o parâmetro de escala ($P_0 = 299,88$ mN) e módulo de Weibull ($m = 0,44428$) [188] na equação (6.11) obtêm-se o valor de $K_R = 1,67$ MPa.m^{1/2}.

No gráfico da Figura 2.8 que descreve a razão entre o comprimento da trinca radial e a metade do comprimento da diagonal da impressão Vickers ($c / a = 1,5$), a razão entre o fator de intensidade de tensão (K_R) e a tenacidade à fratura (K_{IC}) apresentada por Lawn ($K_R / K_{IC} \approx 2$) [57], fornece a validação do valor de K_R obtido pela equação (6.11). Neste estágio, a trinca radial primária foi nucleada e encontra-se no seu regime de limiar de carga. Gong e colaboradores [180] determinaram o valor médio de K_{IC} para o vidro comercial alcalino, usando a definição de média da estatística de Weibull dada por:

$$K_{IC} = K_0 \Gamma \left(\frac{1}{m} + 1 \right) \quad (6.12)$$

que forneceu o valor de $K_{IC} = 0,77$ MPa.m^{1/2}. Efetuando o cálculo da razão entre K_R e K_{IC} , dos valores determinados pelas equações (6.11) e (6.12) respectivamente, encontra-se o valor de $K_R / K_{IC} \approx 2,17$ que apresenta um erro percentual de 8,5 % quando comparado com o valor apresentado por Lawn [57]. Com a redução do campo residual de K_R em $c / a = 3$ (ver Figura 2.8), a trinca radial primária encontra-se no regime de propagação, e neste estágio o fator de intensidade de tensão tende ao valor da tenacidade à fratura do material frágil obtida por trincamento radial, ou seja, $K_R \rightarrow K_{IC}$ [56,57]. Esta análise está coerente, pois Gong e colaboradores [189] verificaram um aumento no valor da tenacidade

à fratura do vidro comercial para valores de carga aplicada inferiores a 3 N, onde as trincas radiais não são bem desenvolvidas. A equação (6-11) fornece um enfoque via estatística de Weibull para estimar o fator de intensidade de tensão de material frágil quando o sistema encontra-se no regime do limiar para a nucleação de trincas radiais. Esta metodologia será empregada (Capítulo 7) para estimar a tenacidade à fratura do mineral ‘pseudolamelar’ cianita quando o sistema encontra-se regime de propagação de trincas no plano de clivagem a partir da nucleação de uma trinca mediana.

6.5. CONCLUSÕES

- i. O limiar de carga aplicada para a nucleação de trinca radiais em testes de microdureza Vickers foi determinado pela estatística de Weibull, sendo igual a 180 ± 5 mN para o vidro comercial alcalino. Esta afirmação é suportada por que neste valor de carga os valores do desvio padrão e da soma dos desvios médios quadráticos são mínimos, o valor do coeficiente de correlação é máximo e a probabilidade acumulada experimental está em concordância com a função ajustada neste valor particular. Experimentalmente a imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrou que neste valor de carga aplicada não ocorre a nucleação de trincas radiais;
- ii. Uma metodologia (equação (6.11)) é proposta para estimar o valor do fator de intensidade de tensão (K_R) para a nucleação de trincas radiais nos cantos das diagonais da impressão de uma indentação Vickers, para o vidro comercial alcalino. O valor da razão $K_R / K_{IC} \approx 2,17$ apresenta um erro percentual de 8,5 % quando comparado com o valor previsto por Lawn [57];
- iii. No regime de desenvolvimento de fraturas, a equação (6.11) pode ser utilizada para estimar a tenacidade à fratura de materiais frágeis quando submetidos a ensaios mecânicos de penetração (técnica de indentação instrumentada).

CAPÍTULO 7

PROPRIEDADES MECÂNICAS E PROCESSOS DE FRATURA DA CIANITA

Este capítulo apresenta o estudo de propriedades mecânicas e processos de fratura realizados com o mineral ‘pseudolamelar’ cianita. A técnica de indentação instrumentada é utilizada para estimar os valores da dureza e do módulo de elasticidade em dois diferentes planos cristalográficos. Com base na metodologia discutida no Capítulo 6, uma estimativa do valor da tenacidade à fratura deste mineral no plano de perfeita clivagem foi obtida a partir dos eventos de fratura registrados na curva da indentação instrumentada.

7.1. INTRODUÇÃO

Cianita, com uma composição ideal de Al_2SiO_5 , é um polimorfo de alta pressão do grupo dos aluminosilicatos, os quais incluem outros dois minerais, andaluzita e silimanita. Os três polimorfos são muito importantes em metamorfismo e petrologia experimental devido à sua abundância e por serem relativamente simples quimicamente [190]. Cianita é classificado como um ortosilicato (tetraedro SiO_4 isolado, isto é, sem ligação de oxigênio com o outro tetraedro de silício) [191] com o octaedro AlO_6 formando cadeias na direção [001]. Esse mineral ocorre em rochas metamórficas apresentando colorações azul, branca, verde, amarelo, rosa, cinza ou preta, dependendo dos elementos contaminantes; Fe^{+3} , Cr^{+3} e Ti^{+4} . Cianita é matéria prima usada em refratários e produtos cerâmicos, incluindo fixadores de encanamento de porcelana e jogo de jantar, como isoladores elétricos e abrasivos, e como um acessório em jóias, embora esta vasta aplicação seja limitada pela característica anisotrópica [192]. A mais importante aplicação da cianita é a produção de cerâmicas de alto desempenho com composições de 50-55 % de Al_2O_3 . Quando calcinadas em altas temperaturas (em torno de 1350-1400 °C) este mineral é transformado em mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), um importante material refratário, com várias aplicações industriais onde materiais resistentes a altas temperaturas são necessários [193,194].

A Figura 7.1 mostra a estrutura da cianita, ao longo das células unitárias dos três planos, mostrando também os parâmetros de célula. A estrutura da cianita é triclinica com parâmetros de célula: $a = 7,1262 \text{ \AA}$, $b = 7,8520 \text{ \AA}$, $c = 5,5724 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,99^\circ$, $\beta = 101,11^\circ$, $\gamma = 106,03^\circ$ [194,195]. A cianita é fortemente anisotrópica e a variação da dureza depende da direção cristalográfica, a qual é considerada uma identificação característica da cianita. A dureza da cianita na escala Mohs é aproximadamente 4,5-5 quando riscada na direção [001] (cadeias octaédricas) e aproximadamente 6,5-7 quando riscada perpendicular a esta direção [196].

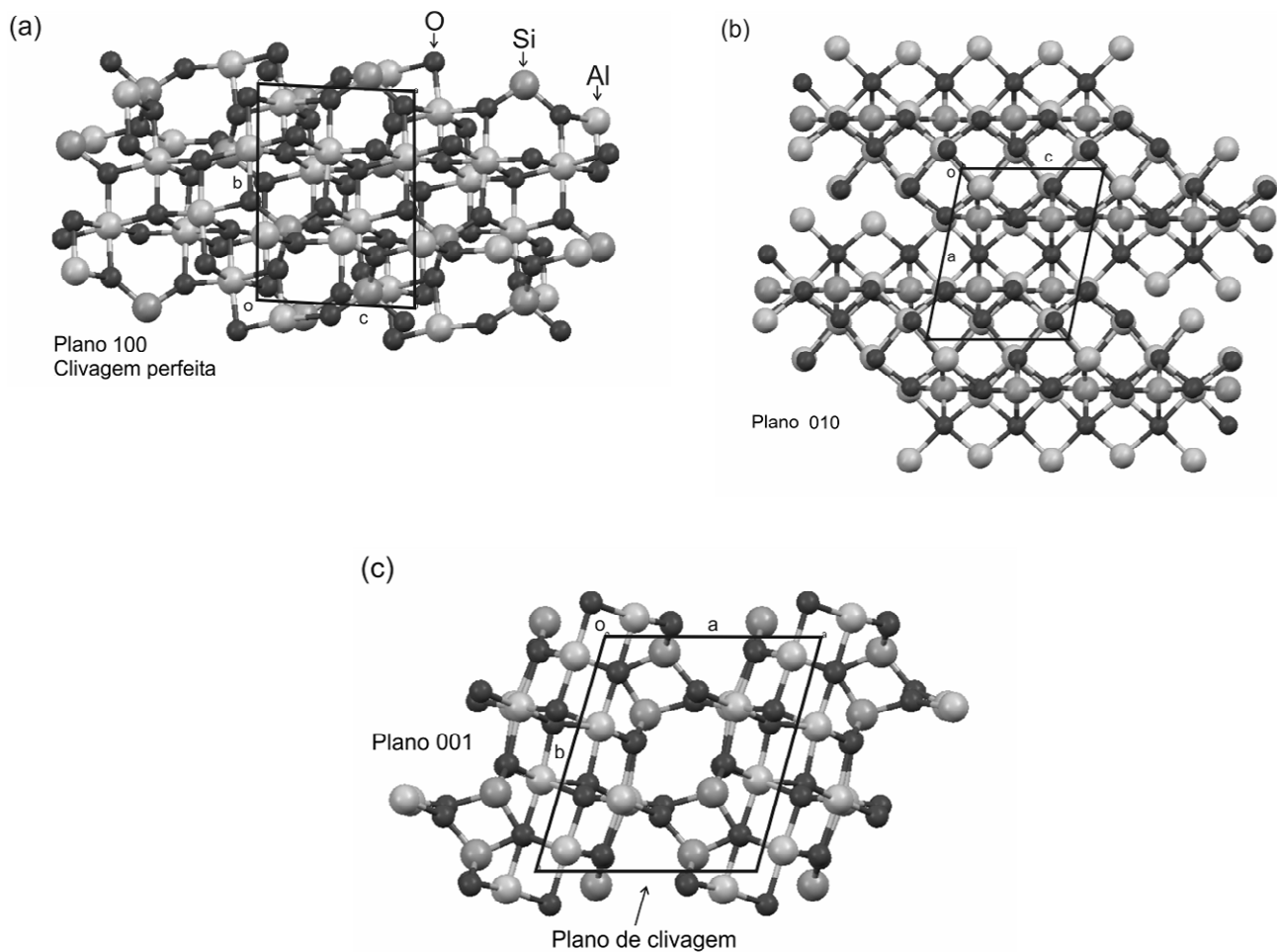


Figura 7.1 – Estrutura da cianita de diferentes planos: (a) (100); (b) (010); (c) (001) [197].

Com o objetivo de estudar as características anisotrópicas da cianita, Winchell (1945) [198] mediu a dureza Knoop (H_K) usando uma carga aplicada de 1 N. Devido a geometria do indentador Knoop, a diagonal maior foi orientada ao longo dos planos (001), (010) e (100) em combinação com as direções [100], [010] e [001]. Após a realização dos ensaios, não foram observadas trincas em todas as indentações. Do trabalho de Winchell

(1945) [198], os valores médios da dureza Knoop (H_K) são 7,8 GPa para o plano de clivagem (100) e 10,6 GPa para os demais planos.

Recentemente, Whitney e colaboradores (2007) [199] realizaram ensaios mecânicos de penetração usando os testes de microdureza Vickers e a indentação instrumentada (ponta Berkovich) em alguns minerais metamórficos e com cargas aplicadas de 2 N e 100 mN, respectivamente. Um único ciclo de carregamento-descarregamento foi empregado nas indentações realizadas. Os três polimorfos com composição Al_2SiO_5 (cianita, andaluzita e silimanita) foram medidos e apresentaram valores de dureza Vickers (H_V) de 10 a 12 GPa e dureza por indentação instrumentada (H_{IT}) de 12 a 16 GPa, independente da orientação do plano medido.

O módulo de elasticidade volumétrico (módulo de compressibilidade) da cianita foi obtido através dos estudos de compressibilidade e utilizando difração de raios-X. Os valores determinados foram de 193 GPa [190,200] e 172 GPa [201] respectivamente. Winkler e colaboradores (2001) [202] estimaram o módulo de compressibilidade para a cianita como sendo igual a 178 GPa usando a teoria de densidade funcional e de 223 GPa usando o modelo de ‘núcleo-casca’ (“core-shell”). Whitney e colaboradores (2007) [199] obtiveram o módulo de elasticidade através da técnica de indentação instrumentada e encontraram valores médios entre 186 e 253 GPa correspondentes às medidas realizadas nos planos (100), (010) e (001). Embora a dureza e o módulo de elasticidade da cianita já sejam conhecidos, os processos de fraturas gerados durante a indentação não foram estudados ainda. Além disso, a tenacidade à fratura não foi determinada para esse mineral.

O método convencional para determinar a tenacidade à fratura (K_{IC}) a partir de testes de indentação Vickers é baseado em medidas do comprimento de trincas radiais. Para a cianita, esse método apresenta dificuldades relacionadas à ocorrência de clivagem no plano (100) [199]. Neste caso, as trincas radiais não são desenvolvidas, o que limita a aplicação deste método para medir a tenacidade à fratura. Neste trabalho, um método para determinar a tenacidade à fratura para o plano de perfeita clivagem (100) da cianita é proposto. Este método é baseado na estimativa do limiar de carga aplicada para a formação de descontinuidades ou “pop-in” na curva de carregamento-descarregamento da indentação instrumentada, o qual está relacionado com a nucleação de trincas. A estatística de Weibull é usada para determinar o limiar de carga. Isto é realizado para estabelecer o valor médio da função de densidade de probabilidade de Weibull (carga em que existe uma

probabilidade de fratura de 50 %) como sendo a carga mínima para propagar uma microtrinca do modelo de Lawn e Evans (1977) [72], o qual foi discutido na seção 2.2.4. Uma expressão é proposta para obter o valor da tenacidade à fratura. Para complementar o estudo, a dureza por riscamento, dureza e módulo de elasticidade por indentação são determinadas com a técnica de indentação instrumentada no plano de perfeita clivagem (100) e no plano (010) para comparações.

7.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras azuis de cianita, nas dimensões de $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$, coletadas em uma mina do Estado de Minas Gerais – Brasil, foram usadas para estudar as propriedades mecânicas em duas diferentes direções cristalinas. No Capítulo 3 foram comentados os detalhes experimentais das medidas realizadas nas amostras de cianita para obter os espectros de difração de raios-X (ver seção 3.3.1).

As superfícies referentes aos planos (100) e (010) das amostras foram polidas mecanicamente sucessivamente com as lixas de papel de carbetto de silício (com numeração de 600 para 1200) e suspensão de alumina (com partículas de $1 \mu\text{m}$ e $\frac{1}{4} \mu\text{m}$). Quatro diferentes regiões de cada amostra foram visualizadas e analisadas para a obtenção de uma razoável estimativa estatística da rugosidade superficial.

O método de Oliver e Pharr [11,93] foi empregado em uma série de 30 testes de indentação separados por uma distância de $100 \mu\text{m}$ e dispostos numa matriz (5×6) sendo feitos em duas amostras correspondentes aos planos (100) e (010). A ponta Berkovich foi utilizada, sendo aplicadas cargas no intervalo entre 0,8 e 400 mN. Três riscos de comprimentos de $1000 \mu\text{m}$ foram feitos com o indentador Berkovich, sendo utilizada uma velocidade de $10 \mu\text{m/s}$ e carga constante de 400 mN. Nos testes de nanoriscamento, três riscos foram realizados na direção [001] no plano (100) e na direção [100] no plano (010).

7.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.3.1 Caracterização estrutural e rugosidade

A estrutura cristalina das amostras de cianita foi confirmada através da análise do espectro de difração de raios-X. A Figura 7.2 apresenta o espectro de difração da cianita com a identificação dos picos (cartão JCPDS 11-0046), e com a ocorrência de dois

pequenos picos correspondentes à estrutura da mica, que é contaminante comum da cianita. Embora a amostra estivesse reduzida a pó, está claramente visível no espectro a forte orientação preferencial dos pequenos cristalinicos identificados pelos picos de difração (200) [195].

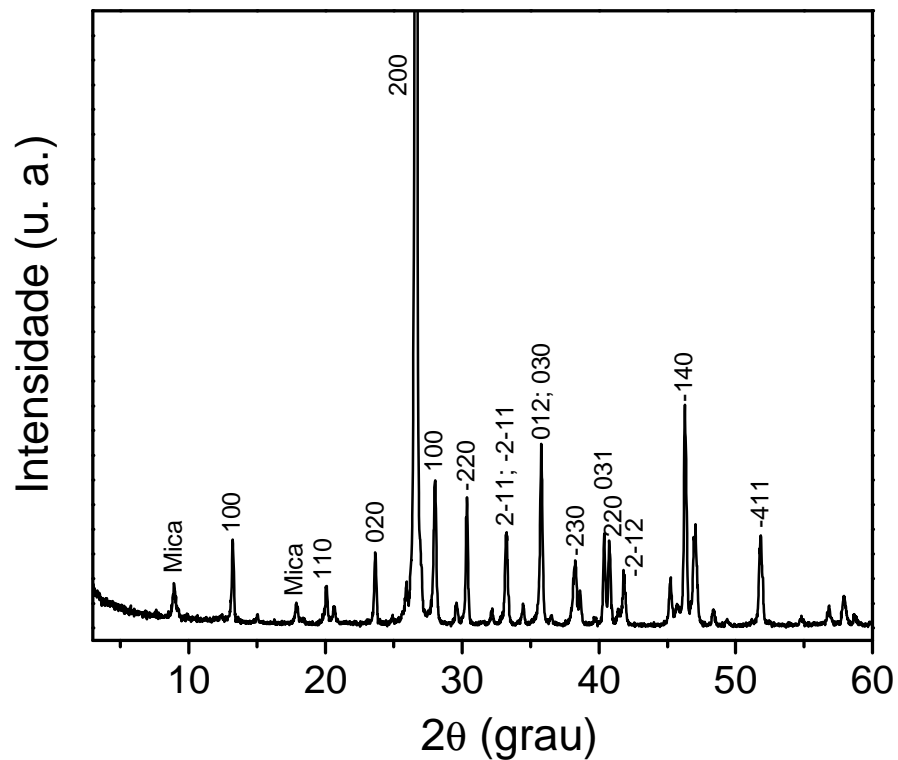


Figura 7.2 – Espectro de difração de raios-X padrão da cianita, indexado de acordo com o cartão JCPDS 11-0046.

As imagens típicas de microscopia de força atômica das superfícies polidas das amostras em ambos os planos (planos (100) e (010)) são mostradas na Figura 7.3. Através da análise das quatro imagens de cada amostra, foi observado que estas apresentam rugosidade superficial aparentemente uniforme após polimento mecânico, sendo que o plano (010) apresenta maior rugosidade superficial (Figura 7.3(b)).

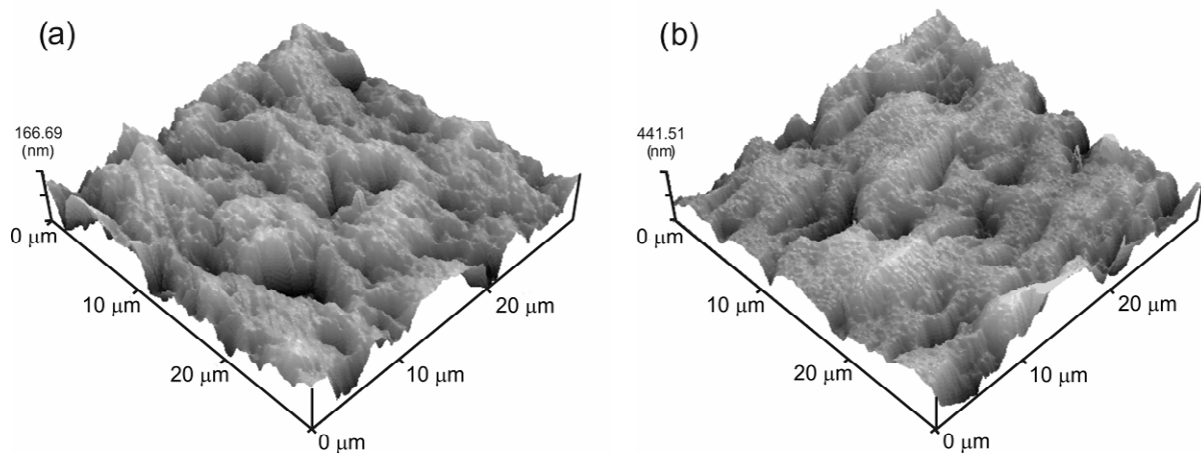


Figura 7.3 – Imagens obtidas por microscopia de força atômica em (a) do plano de perfeita clivagem (100) e em (b) do plano (010), das amostras de cianita.

Os valores da rugosidade média (R_a) (equação 3.3) e do seu desvio médio quadrático (R_{ms}) (equação 3.4) foram obtidos das análises das quatro imagens de cada superfície. Para conhecer os perfis das superfícies (planos (100) e (010)), gráficos do R_{ms} em função da R_a foram construídos. Com base nos valores dos coeficientes angulares dos dois gráficos, nota-se que as superfícies apresentam perfil randômico Gaussiano. O coeficiente angular para o plano de perfeita clivagem (100) é $1,34 \pm 0,10$ e para o plano (010) é $1,25 \pm 0,06$. Quando comparados com o perfil randômico Gaussiano [87], esses valores dos planos (100) e (010) apresentam erros percentuais de 0,5 e 7,5 %, respectivamente.

Após o polimento verifica-se que o valor médio de R_a é 33 ± 9 nm para o plano de perfeita clivagem (100) e 58 ± 13 nm para o plano (010), enquanto que o valor médio de R_{ms} é 45 ± 13 nm para o plano de perfeita clivagem (100) e 75 ± 16 nm para o plano (010). A determinação da rugosidade é bastante importante, pois os valores das propriedades mecânicas obtidas por indentação instrumentada são afetadas quando a rugosidade superficial é da ordem da profundidade de penetração [151].

7.3.2 Caracterização mecânica por ensaio de risco

A Figura 7.4 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos traços deixados pelo teste de resistência ao risco no plano de perfeita clivagem (100) na direção [001] (Figura 7.4(a)) e no plano (010) na direção [100] (Figura 7.4(b)). Todos os

riscos foram produzidos pelo indentador Berkovich e com uma carga aplicada constante de 400 mN. Dependendo da direção riscada na amostra, diferentes comportamentos apresentados na dureza por risco e nos padrões de fraturas foram observados. A micrografia do plano de clivagem (100) (Figura 7.4(a)) mostra um risco mais largo. Como este é o plano preferencial de clivagem, um largo traço é formado, produzindo lascamento ou delaminação. A largura dos riscos foi medida usando um programa analisador de imagens [83] e é igual a $21,8 \pm 2,3 \mu\text{m}$ para o plano de perfeita clivagem (100) e $9,5 \pm 0,8 \mu\text{m}$ para o plano (010). Os valores da dureza por risco foram calculados com a equação (2.1) [41] e são $3,35 \pm 0,74 \text{ GPa}$ (plano (100)) e $14,35 \pm 0,02 \text{ GPa}$ (plano (010)). Os desvios nos riscos estão relacionados com as diferentes resistências mecânicas oferecidas pelos diferentes grãos no policristal.

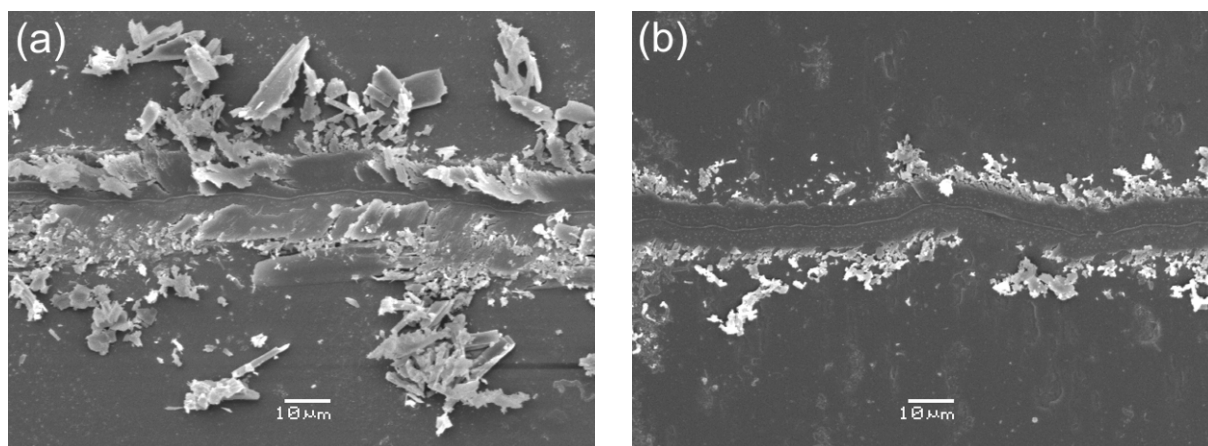


Figura 7.4 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando os riscos em (a) na direção [001] no plano de perfeita clivagem (100) e em (b) na direção [100] no plano (010). Os riscos foram produzidos usando o indentador Berkovich e com carga aplicada constante de 400 mN.

De acordo com a escala de dureza Mohs [196], a cianita apresenta um número de dureza no intervalo de 4,5-5 quando riscada ao longo da direção [001] no plano de perfeita clivagem (100) e aproximadamente um número de dureza no intervalo de 6.5-7 quando riscada perpendicularmente a direção [001] nos planos (100) e (010). Os resultados obtidos dos testes de risco estão em aparente concordância com a escala Mohs. Entretanto, como citado por West (1986) [203] (pelos autores Borner (1962) e Milner (1962)), a escala Mohs é empírica e os números não representam qualquer razão matemática regular. Neste contexto, a indentação instrumentada é uma técnica mais apropriada e utilizada para estudar a resistência ao risco de minerais [204,205] e materiais cerâmicos [206,207].

O estudo da resistência mecânica ao risco do vidro comercial alcalino (“soda-lime-silica”) foi realizado por Houérou e colaboradores (2003) [207] os quais mostraram três diferentes regimes que aparecem durante um típico experimento de risco: (i) regime micro-dúctil, (ii) regime micro-trincamento e (iii) regime micro-abrasivo. A Figura 7.4 mostra os regimes micro-trincamento e micro-abrasivo, sendo esses efeitos mais evidentes no plano de perfeita clivagem (100) (Figura 7.4(a)). O regime micro-trincamento é caracterizado pela formação de trincas laterais e radiais. O regime micro-abrasivo produz vários micro-escombros e, às vezes, com pequenas trincas laterais ao longo do traço, produzindo o lascamento.

7.3.3 Caracterização mecânica por indentação instrumentada

A Figura 7.5 mostra os valores da dureza (H_{IT}) e do módulo de elasticidade (E_{IT}) em função da profundidade de penetração, medidos nas superfícies dos planos de perfeita clivagem (100) e (010) e calculados pelas equações (2.12) e (2.14) respectivamente.

O espalhamento nos valores médios da dureza e do módulo de elasticidade correspondentes às indentações realizadas no plano (010) é maior que as medidas destas propriedades no plano de perfeita clivagem (100). Este efeito nas medidas ocorre e está relacionado com a maior rugosidade superficial do plano (010). O efeito de rugosidade superficial em materiais lamelares (ver seção 5.3.2) foi previamente analisado nos resultados para os ‘macro-cristais’ de caulinita mostrados no capítulo 5. Indentações feitas em regiões de vale e de pico podem apresentar valores de H_{IT} e de E_{IT} maiores ou menores do que quando realizadas em uma superfície plana [149,150]. Como a rugosidade superficial afeta os valores das propriedades mecânicas obtidas por indentação instrumentada, a rugosidade foi medida por microscopia de força atômica. Por melhor que sejam polidas mecanicamente, as amostras têm ondulações superficiais com a altura variando de vários nanômetros para algumas dezenas de nanômetros [151]. O efeito da rugosidade superficial em testes de indentação foi estudado por Bobji e Biswas (1999) [152], que sugeriram a relação $h_c \geq 4 R_{ms}$ (discutida na seção 5.3.2), para analisar o limiar da profundidade de contato sem efeitos da rugosidade. Considerando os valores medidos de R_{ms} , os valores da profundidade de contato iguais a 180 nm para o plano de perfeita clivagem (100) e 300 nm para o plano (010) são encontrados. Para valores de h_c superiores ao critério de Bobji e Biswas (1999) [152], a magnitude do espalhamento é quantificada pelo coeficiente de variação (CV) (ver seção 5.3.2) [153]. Os valores de CV encontrados

para a dureza e módulo de elasticidade foram menores que 15 % para o plano de perfeita clivagem (100) e 11,4 % para o plano (010), os quais indicam que os valores são estatisticamente homogêneos [208]. A norma ISO 14577 [40] superestima o limiar da profundidade de contato em que as medidas de propriedades mecânicas são confiáveis e reprodutivas, quando comparada com o critério de natureza estatística [152,153].

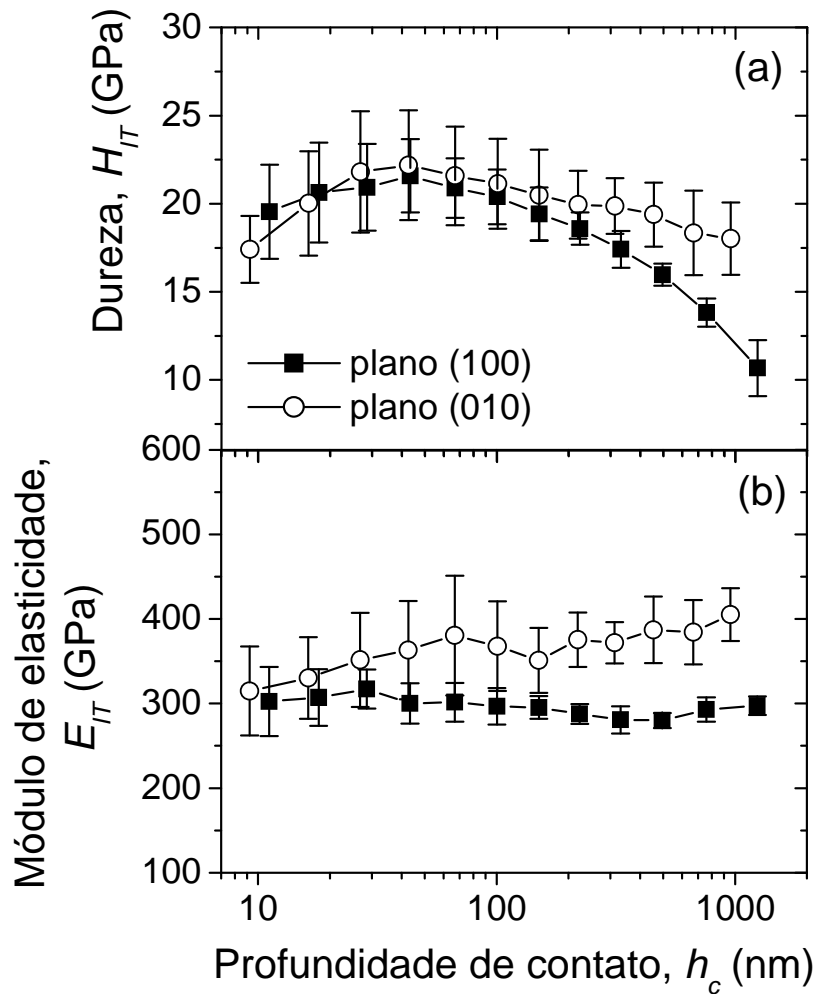


Figura 7.5 – Dureza H_{IT} em (a) e módulo de elasticidade E_{IT} em (b) em função da profundidade de contato da ponta Berkovich com a superfície do plano de perfeita clivagem (100) e plano (010).

A variação dos valores da dureza (H_{IT}) em ambos os planos (Figura 7.5(a)) mostra comportamento similar com a profundidade de penetração da ponta na superfície até 500 nm, considerando a barra de erro do valor médio. Aumentado o valor da carga aplicada, a dureza no plano de perfeita clivagem (100) tende a decrescer, devido às fraturas geradas durante o processo de indentação. A dureza no plano (010) é 18 ± 2 GPa, sendo maior quando comparado com o plano de perfeita clivagem (100) o qual é igual a

$10,7 \pm 1,6$ GPa, para uma carga aplicada de 400 mN. A razão entre os valores de dureza medidos nos planos (010) e (100) é de 1,6, correspondente ao teste de indentação instrumentada. Esta razão não é observada para o teste de dureza por risco, onde a dureza no plano (010) é quatro vezes valor do plano (100). Dados da literatura de Winchell (1945) [198] e Whitney e colaboradores (2007) [199], citados na introdução, mostram que os valores de dureza são diferentes de acordo com a técnica de medida utilizada, e isto é comumente atribuído a: (i) geometrias dos indentadores (Knoop, Vickers ou Berkovich); (ii) cargas aplicadas; (iii) tempo em carga máxima; e (iv) número de indentações. Entretanto, neste caso, os efeitos estão predominantemente relacionados aos eventos de fraturas.

O valor do módulo de elasticidade (E_{IT}) (Figura 7.5(b)) para o plano de perfeita clivagem (100) tem um valor de 297 ± 11 GPa para uma carga aplicada de 400 mN. Para o plano (010), o módulo de elasticidade é 405 ± 31 GPa para a mesma carga aplicada, o qual é aproximadamente 1,4 vezes o valor para o plano de perfeita clivagem (100). Whitney e colaboradores (2007) [199] determinaram o módulo de elasticidade usando a técnica de indentação instrumentada e encontraram os valores desta propriedade no intervalo de 186 a 253 GPa, correspondentes aos planos (100), (010) e (001); medidos para uma carga aplicada de 100 mN. Enquanto poucos dados de módulo de elasticidade são encontrados na literatura, o módulo de elasticidade volumétrico (módulo de compressibilidade) foi determinado por vários autores, com variações de 172 a 223 GPa. Para materiais isotrópicos, o módulo de elasticidade pode ser calculado a partir do módulo de compressibilidade usando a relação $E = [3(1 - 2\nu)] K$, onde ν é a razão de Poisson [64]. Usando o valor de $\nu = 0,24$ [209] e a expressão acima, o módulo de elasticidade da cianita foi estimado como 301 GPa [190,200], 268 GPa [201], 278 e 348 GPa [202]. O valor médio do módulo de elasticidade obtido através da indentação instrumentada neste trabalho, 288 GPa (plano (100) e para $h_c \geq 180$ nm) e 387 GPa (plano (010) e para $h_c \geq 300$ nm) varia para as duas diferentes orientações superficiais. As discrepâncias podem ser explicadas pelas produções de fraturas durante o processo de indentação, discutidas a seguir na próxima seção. Esse comportamento de eventos de fratura na curva P vs. h é similar aos dos materiais lamelares grafite (HOPG) e caulinita ('macro-cristais') discutidos anteriormente.

7.3.4 Processos de fratura gerados por indentação no plano (100)

A Figura 7.6 mostra curvas representativas dos comportamentos da carga aplicada (P) em função da profundidade de penetração (h) das indentações no plano de perfeita clivagem (100) e plano (010).

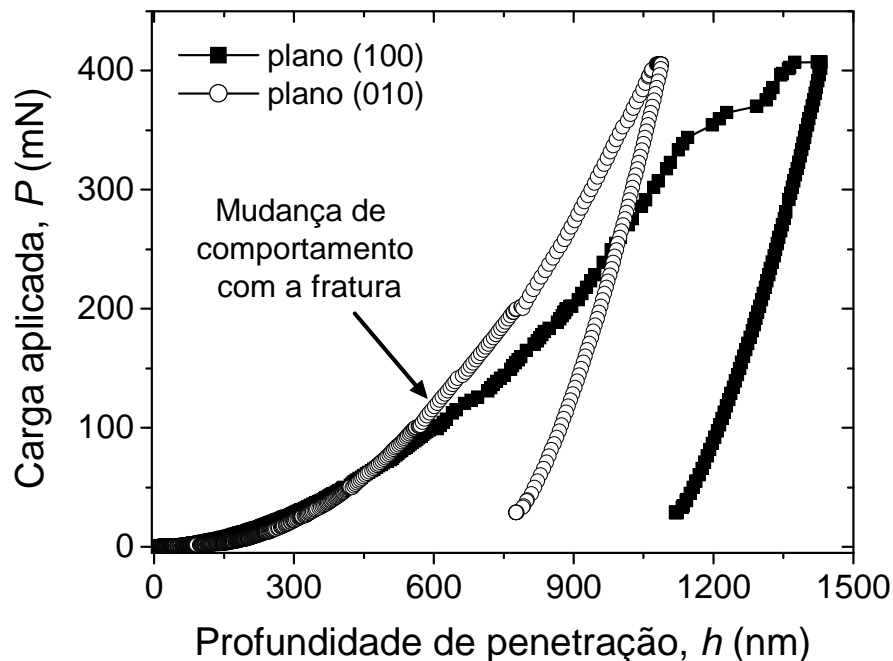


Figura 7.6 – Típica curva P vs. h para o plano de perfeita clivagem (100) – quadrado sólido, e para o plano (010) – círculo aberto.

Uma significativa mudança no comportamento das curvas na região de 450-650 nm da profundidade de penetração foi observada. Esta mudança está evidenciada pela presença das pequenas descontinuidades nas curvas P vs. h do plano de perfeita clivagem (100), e estão relacionadas aos eventos de fraturas [109,110].

A Figura 7.7 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura das indentações produzidas por ponta Berkovich para uma carga aplicada de 400 mN. As impressões residuais no plano de perfeita clivagem (100) (Figura 7.7(a)) mostram trincamento e lascamento ao redor das indentações, o que não é observado para o plano (010) (Figura 7.7(b)). É observado também que a área residual das indentações no plano (010) é menor, o que reflete em um maior valor de dureza e do módulo de elasticidade. Os eventos de fratura observados na curva P vs. h na Figura 7.5 são responsáveis pela

diferença entre os valores de dureza e módulo de elasticidade em ambos os planos. Isto foi também observado por Winchell (1945) [198] através de testes de microdureza Knoop, embora uma análise dos processos de fratura envolvidos não tenha sido realizada.

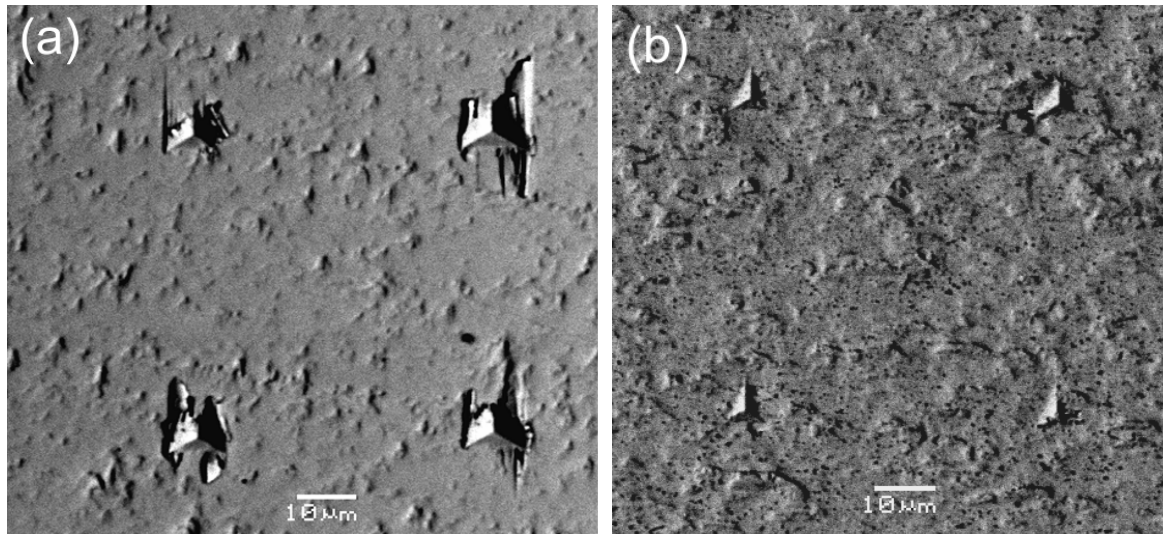


Figura 7.7 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando as impressões residuais em (a) no plano de perfeita clivagem (100) e em (b) no plano (010). As indentações foram produzidas usando o indentador Berkovich e com carga aplicada de 400 mN.

Alguns eventos de fratura aparecem nas curvas P vs. h produzindo grandes discontinuidades abruptas chamadas “pop-in”. Uma investigação detalhada de cada impressão residual (plano de perfeita clivagem (100)) foi feita e é mostrada pelas imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura na Figura 7.8. A ocorrência de um processo de fratura inclui a formação de trincas (Figura 7.8(a)) e lascamentos (Figura 7.8(b)), estando relacionados com as discontinuidades e “pop-ins” indicados pelas setas nas curvas P vs. h (Figura 7.8(c) and 7.8(d)). Os pequenos eventos de fratura são difíceis de serem visualizados. Sendo assim, quando necessário, esses eventos foram detectados na curva dP/dh^2 vs. h^2 [210]. Nas Figuras 7.8(c) e 7.8(d), as discontinuidades são eventos de fratura relacionados com a formação de trinca e a ocorrência de “pop-ins”, quando existe uma penetração abrupta do indentador (em carga aplicada constante) devido à propagação de trinca e lascamento. A Figura 7.8(a) mostra a situação onde existe a ocorrência de trinca lateral [68], enquanto que a Figura 7.8(b) mostra o caso onde ocorreu o lascamento [111,112].

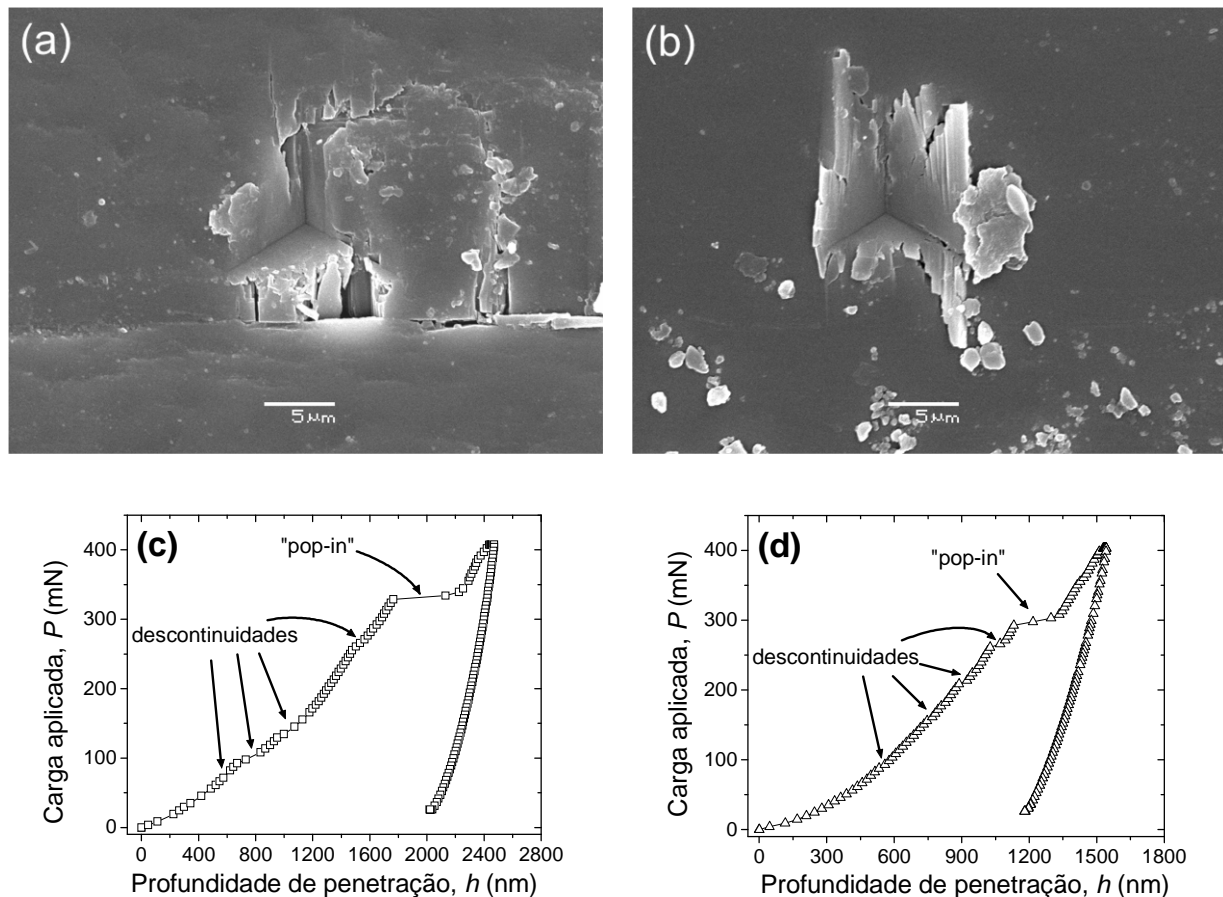


Figura 7.8 – Em (a) e (b) imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando as impressões residuais produzidas por ponta Berkovich para uma carga aplicada de 400 mN, no plano de perfeita clivagem (100). Em (c) e (d) comportamento das curvas P vs. h correspondentes às imagens (a) e (b) respectivamente.

Os “pop-ins” na curva de carregamento durante os testes de indentação instrumentada são características de materiais lamelares. Esses eventos de fratura foram observados em vários materiais lamelares [26,29-31] e, também, em outros tipos de materiais [99-105] como discutido no Capítulo 4. Os autores sugerem que a geração e o aumento de discordâncias através de fontes de Frank-Read são os mecanismos de plasticidade predominantemente envolvidos e relacionados com a ocorrência dos eventos de fratura na curva de carregamento da indentação instrumentada. Ao contrário dos materiais lamelares, no ‘pseudo-lamelar’ cianita, os “pop-ins” ocorrem em elevadas cargas e estão predominantemente relacionados com eventos de fraturas. Antes da ocorrência de eventos de fratura, o mecanismo de elasto-plasticidade governa o processo de indentação, sendo formada uma impressão residual plástica após a penetração. Quando o acúmulo de energia elasto-plástica é elevado, ao ponto de ultrapassar o limiar de carga aplicada para a ocorrência de eventos de fratura na curva de carregamento (P vs. h), uma transição entre os

mecanismos de elasto-plasticidade e processos de fratura ocorre. Esta transição se dá com a perda de sustentação da ponta, e um avanço abrupto do indentador Berkovich ocorre em carga constante.

A cianita não é, estritamente, um material lamelar como a grafite (Capítulo 4), entretanto, apresenta uma estrutura cristalina que tem um plano de perfeita clivagem (100), e possui comportamento similar ao grupo das micas, a qual pertence à subclasse dos filosilicatos. Adicionalmente, os valores de carga aplicada, onde os “pop-ins” são detectados, são maiores que os valores observados nas curvas P vs. h para materiais lamelares. Baseado na correlação da análise fractográfica com as curvas P vs. h (Figura 7.8(c) e 7.8(d)), os mecanismos de deformação predominantes atribuídos aos “pop-ins” são: (i) formação de trinca; (ii) propagação de trinca; e (iii) ocorrência de lascamento [110-112]. O mecanismo de plasticidade envolvendo a mobilidade de discordâncias está presente por estarmos tratando de um cristal de cianita, mas a energia envolvida é menor que a energia armazenada pelo sistema para gerar um “pop-in”, como verificado por Veiga e Lepienski (2002) [30] e discutido no parágrafo anterior.

7.3.5 Tenacidade à fratura no plano de perfeita clivagem (100)

Os testes de indentação no plano (010) mostram maiores valores da dureza e módulo de elasticidade, por que mais ligações químicas são necessárias de serem quebradas ao longo desta direção para que ocorra penetração da ponta. O cristal no plano (010) é mais rígido (mais ligações por unidade de volume) comparado ao comportamento mecânico da direção do plano de perfeita clivagem, que possui mais ligações de silício-oxigênio as quais são menos rígidas [211]. Durante os testes de indentação instrumentada com o indentador Berkovich na superfície do plano (100), as ligações atômicas são submetidas a um estado de tensões triaxiais até a ruptura das mesmas. As discontinuidades e os “pop-ins” observados nas curvas P vs. h (Figuras 7.8(c) e 7.8(d)) estão relacionados aos eventos de fratura como sugeridos pelos prévios estudos de Li e Bhushan (1998) [109], Malzbender e colaboradores (2000) [110], Lepienski e colaboradores (2006) [111] e Michél e colaboradores (2006) [112]. Baseado no modelo atomístico da cinética de crescimento de trincas em sólidos frágeis [98], mais energia é necessária para quebrar ligações químicas quando as indentações são realizadas no plano (010) comparado ao plano de clivagem (100).

A tenacidade à fratura de materiais frágeis é uma medida da energia necessária para a ocorrência da fratura, e, portanto, da resistência oferecida pelas ligações químicas. A tenacidade à fratura (K_{IC}) está relacionada ao módulo de elasticidade (E) pela expressão $K_{IC}^2 = \frac{E}{1-\nu^2} G$; onde ν é a razão de Poisson e G é a taxa de energia liberada durante a fratura [98]. O método convencional para determinar a tenacidade à fratura a partir de indentações baseia-se na medida do comprimento das trincas radiais, mas não é adequado neste caso por causa da fácil clivagem apresentada pelo ‘pseudolamelar’ cianita [199]. Neste trabalho, um novo método para determinar a tenacidade à fratura baseado na expressão desenvolvida por Lawn e Evans (1977) [72] é proposto. Este novo método consiste nas seguintes etapas: (i) estimar o limiar de carga aplicada (P) para a nucleação de trincas por meio da melhor função de ajuste da estatística de Weibull, (ii) calcular o módulo de Weibull (m) e o parâmetro de escala (P_0), (iii) calcular a carga crítica (P_C) em que existe a probabilidade de fratura de 50 % por meio da média da função de densidade de probabilidade da estatística de Weibull e (iv) calcular a tenacidade à fratura através da expressão [72,75]:

$$P_C = 2,2 \times 10^4 \left(\frac{K_{IC}}{H} \right)^3 K_{IC}. \quad (7.1)$$

A carga mínima para propagar uma microtrinca apresentada pelo modelo de Lawn e Evans (1977) [72] é considerada como a carga crítica de 50 % determinada na etapa (iii) ou em outras palavras, $P_C = \mu_{P_f}$. O valor da média da estatística de Weibull é dado por:

$$P_C = \mu_{P_f} = P_0 \Gamma \left(\frac{1}{m} + 1 \right). \quad (7.2)$$

Combinando as equações (7.1) e (7.2), obtemos:

$$K_{IC} = \left(\frac{P_0 \Gamma \left(\frac{1}{m} + 1 \right) H^3}{2,2 \times 10^4} \right)^{1/4}. \quad (7.3)$$

Esta expressão foi usada para estimar a tenacidade à fratura da cianita. Neste modelo, é considerado que uma trinca mediana é nucleada logo abaixo do indentador (ver Figuras

2.5(c) e 5.7(c)) e a propagação desta se dá através de rupturas de ligações químicas no plano de clivagem. Com o acréscimo em carga aplicada, ocorrem trincamento e lascamento ao redor das indentações (Figuras 7.8(a-b)).

O limiar de carga aplicada para a nucleação de trincas radiais tem sido estudado para o vidro comercial alcalino (“soda-lime sílica”) usando modelos estatísticos. Dal Maschio e colaboradores (1984) [176] utilizaram a distribuição de Gauss como a função de distribuição de probabilidade para a nucleação de trincas para indentações Vickers. Mikowski e colaboradores (2006) [188] efetuaram a aplicação da estatística de Weibull de 3 parâmetros e estimaram este limiar em 180 ± 5 mN, o qual está em concordância com os resultados experimentais que indicaram um limiar de carga na região de 100-200 mN. O parâmetro de localização (P_u) é o nível de carga aplicada (P) pelo indentador onde não ocorre a fratura do material [64] e, portanto, para esse caso onde não ocorre a formação de uma descontinuidade ou de um “pop-in” na curva P vs h da indentação instrumentada.

Na cianita, dos 30 testes de indentação realizados no plano de perfeita clivagem (100), descontinuidades e “pop-ins” não foram observados para valores de carga aplicada inferiores a 57,8 mN. O parâmetro de localização (P_u) foi variado no intervalo de 0-55 mN (com o passo de 5 mN) para a verificação de uma melhor função de ajuste que represente a probabilidade de fratura. A Figura 7.9 mostra os gráficos da equação 2.19, linearizada pelo método dos mínimos quadrados para os dados de carga aplicada (P) em que o primeiro evento de fratura (descontinuidade ou “pop-in”) foi identificado na curva P vs. h . O módulo de Weibull (m), o parâmetro de escala (P_0), o desvio padrão (σ) e o coeficiente de correlação (R) do ajuste linear foram analisados para verificar qual a melhor função de ajuste para o problema em análise.

O gráfico da Figura 7.9 mostra uma boa relação linear entre $\ln(\ln(1/(1 - P_f)))$ em função de $\ln(P - P_u)$ para diferentes valores de P_u , indicando que os dados experimentais podem ser descritos pela estatística de Weibull. A estatística de Weibull de dois parâmetros foi empregada na Figura 7.9(a), considerando P_u igual à zero, enquanto que na Figura 7.9(b) foi usada a estatística de Weibull de três parâmetros, com P_u assumindo um valor igual a 50 mN. O módulo de Weibull (m) e o parâmetro de escala (P_0) sofrem um decréscimo em seus valores com o acréscimo do parâmetro de localização (P_u), mas somente estes dois parâmetros não indicam qual é o melhor ajuste. Considerando

$P_u = 50$ mN, os dados experimentais tendem ao melhor ajuste linear, possuindo o menor desvio padrão (σ) e o maior coeficiente de correlação (R). O modelo estatístico de Weibull de três parâmetros indica uma boa concordância com os dados experimentais obtidos através da indentação instrumentada para $P_u = 50$ mN, onde probabilidade de fratura ou a probabilidade de encontrarmos uma descontinuidade e ou “pop-in” na curva P vs. h é praticamente nula. Conseqüentemente, o limiar de carga para a nucleação de uma descontinuidade e ou “pop-in” na curva P vs. h ocorre para P_u igual a 50 mN, segundo o modelo estatístico de Weibull representado pela equação 2.19 (ver Capítulo 2). Experimentalmente, este limiar de carga se dá para um valor de carga aplicada (P) de 57,8 mN. A Tabela 7.1 apresenta os principais resultados do módulo de Weibull (m), parâmetro de escala (P_0), coeficiente de correlação (R) e desvio padrão (σ) do ajuste linear (Figura 7.9) obtidos da variação do parâmetro de localização (P_u).

Usando os valores de $P_0 = 99 \pm 23$ mN, $m = 1,51 \pm 0,04$ e $H = 17 \pm 1$ GPa (medido para $P = 50$ mN) na equação de tenacidade à fratura para a cianita no plano de perfeita clivagem (100) é igual a $K_{IC} = 2,1 \pm 0,2$ MPa.m^{1/2}. Este valor é maior do que os valores encontrados para polimorfos da cianita que possuem estrutura ortorrômbica, sendo andaluzita ($K_{IC} = 1,8 \pm 0,5$ MPa.m^{1/2}) e silimanita ($K_{IC} = 1,6 \pm 1,5$ MPa.m^{1/2}) [199]. Observa-se uma grande coerência no valor estimado para a tenacidade à fratura da cianita quando comparada com os seus polimorfos os quais exibem resultados dentro da mesma ordem de grandeza. Outra semelhança verificada no valor da tenacidade à fratura está na comparação com os valores do monocrystal de Al₂O₃ (alumina) $K_{IC} = 2,2$ MPa.m^{1/2} [74] e SiO₂ (sílica) $K_{IC} = 1,2$ MPa.m^{1/2} [69], pois a cianita possui uma composição química formada basicamente de Al₂O₃ e SiO₂. E ainda, Burt e colaboradores (2006) [212] efetuaram a comparação do módulo de compressibilidade entre os três polimorfos do sistema Al₂SiO₅, e verificaram que a cianita possui o maior valor desta propriedade.

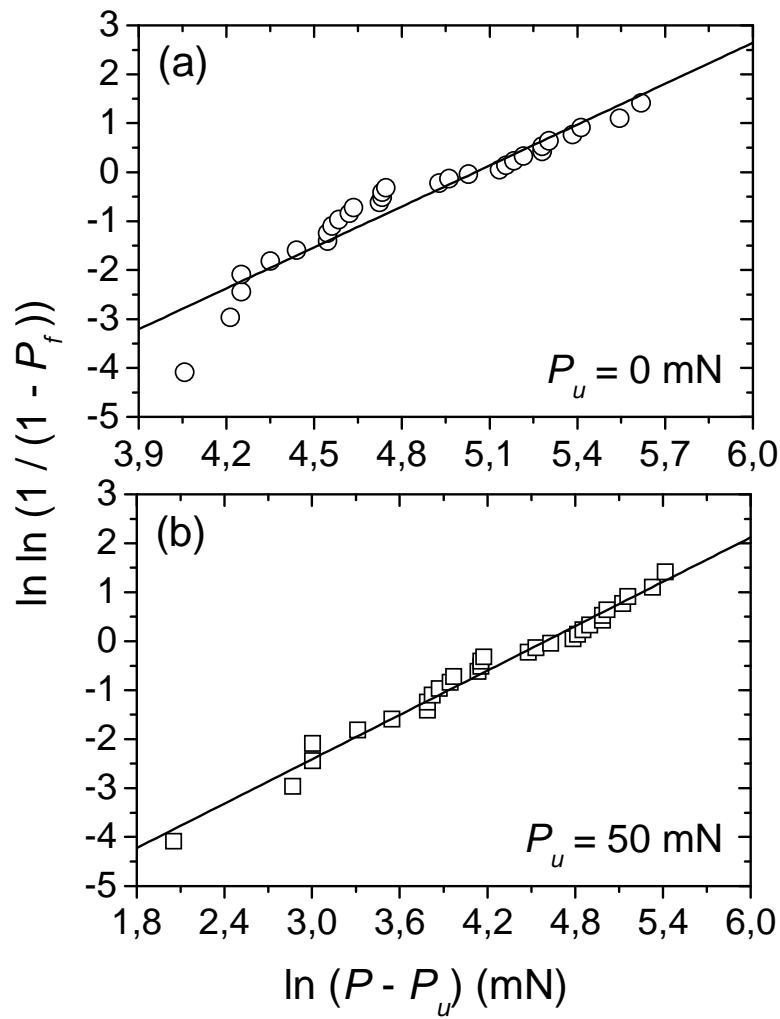


Figura 7.9 – Gráficos de Weibull para o primeiro evento de fratura na curva P vs. h em função da carga aplicada. Estatística de Weibull de 2 parâmetros em (a) e de 3 parâmetros em (b).

Tabela 7.1 – Valores numéricos obtidos a partir da estatística de Weibull.

m	P_0 (mN)	R	σ	P_u (mN)
$2,78 \pm 0,16$	156 ± 94	0,96	0,37	0
$1,51 \pm 0,04$	99 ± 23	0,99	0,17	50

7.4. CONCLUSÕES

- i. Os valores da dureza por risco medidos com ponta piramidal Berkovich são iguais a $3,35 \pm 0,74$ GPa no plano de perfeita clivagem (100) e $14,35 \pm 0,02$ GPa plano (010);
- ii. Os valores médios de H_{IT} obtidos com o método de Oliver e Pharr [11,93] e medidos com ponta piramidal Berkovich são iguais a $10,7 \pm 1,6$ GPa no plano de perfeita clivagem (100) e 18 ± 2 GPa no plano (010), para uma carga aplicada de 400 mN. Sob as mesmas condições, os valores médios de E_{IT} são iguais a 405 ± 31 GPa no plano de perfeita clivagem (100) e 297 ± 11 GPa no plano (010);
- iii. Os eventos de fratura detectados nas curvas de carregamento (P vs. h) e correlacionados com imagens das impressões residuais obtidas por microscopia eletrônica de varredura, correspondentes aos testes de indentação instrumentada no plano de clivagem, são os mecanismos responsáveis pelas diferenças nos valores de dureza e módulo de elasticidade por indentação nos dois diferentes planos;
- iv. Uma nova metodologia é proposta para determinar a tenacidade à fratura a partir dos eventos de fratura (descontinuidade e ou “pop-ins”) detectados nas curvas P vs. h , quando não é possível efetuar a medida do comprimento de trincas radiais ao redor das indentações;
- v. O valor da tenacidade à fratura da cianita no plano de perfeita clivagem (100) obtido por indentação instrumentada é igual a $2,1 \pm 0,2$ MPa.m^{1/2}. Este resultado está de acordo com estudos da literatura, sendo maior que os valores publicados para os seus polimorfos.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

Após a realização de ensaios mecânicos de indentação instrumentada em materiais lamelares (grafite HOPG, ‘macro-cristais’ de caulinita, ‘pseudo-lamelar’ cianita), para determinar os valores das propriedades mecânicas e compreender os processos de fratura envolvidos do contato mecânico concentrado com pontas de diferentes geometrias e sob diferentes condições de carregamento, chegou-se à série de conclusões aqui apresentadas:

- a) A técnica de indentação instrumentada em conjunto com técnicas de microscopia é uma maneira eficiente de estudar os processos de fratura sob esforços concentrados por pontas de alta rigidez, sendo adequada para compreender o comportamento mecânico de materiais lamelares que possuem dimensões reduzidas, como no caso dos ‘macro-cristais’ de caulinita;
- b) Em materiais lamelares a indentação instrumentada é regida predominantemente por eventos de fratura dos planos lamelares que ocorrem de forma abrupta após o acúmulo de energia elástica. A energia irreversível relacionada ao processo de fratura pode ser determinada através da curva de carga aplicada em função da profundidade de penetração (P vs. h);
- c) Os processos de fraturas em materiais lamelares são diferentes quando diferentes geometrias de pontas e condições de carregamento são utilizadas nos testes de indentação instrumentada. No regime de trabalho de cargas aplicadas pelo Nanoindenter XP, as pontas esféricas e planas são mais apropriadas para investigar as propriedades elásticas, enquanto que as pontas piramidais são utilizadas para estudar os processos de fratura, além das propriedades elásticas e plásticas;

- d) Os valores medidos das propriedades mecânicas de materiais lamelares com a técnica de indentação instrumentada com diferentes geometrias de pontas em carga constante são diferentes, por que os mecanismos de elasticidade, plasticidade e processos de fratura ocorrem em diferentes limiares de cargas aplicadas face às diferentes distribuições de tensão sob os penetradores;
- e) As transições entre os mecanismos de elasticidade, plasticidade e processos de fratura da indentação instrumentada em materiais lamelares são governadas pelas concentrações de tensões geradas no contato e variam de acordo com as diferentes geometrias de pontas;
- f) O significado de dureza em materiais lamelares não tem o mesmo significado que para outros materiais. Considerando a impressão residual o conceito de dureza está predominantemente relacionado com a ocorrência de fratura (ruptura de planos lamelares), enquanto em materiais metálicos e cerâmicos a dureza está relacionada com a acomodação de deformação plástica (discordâncias);
- g) As principais limitações do método de Oliver e Pharr [11,93] para estimar os valores da dureza e do módulo de elasticidade em materiais lamelares pela técnica de indentação instrumentada são: a ocorrência de eventos de fratura (limitação predominante), a rugosidade superficial e o efeito de arredondamento de pontas piramidais no regime de baixos valores de carga aplicada. Estes três efeitos ocorrem e causam erros na estimativa da área de contato projetada influenciando as medidas de dureza e módulo de elasticidade;
- h) Medida inédita do valor da dureza de ‘macro-cristais’ de caulinita igual a $42 \pm 0,6$ MPa foi obtida com o método de Oliver e Pharr, usando ponta piramidal Berkovich em profundidades de penetração maiores que 2000 nm;
- i) O valor mais realístico do módulo de elasticidade de materiais lamelares medido pela técnica de indentação instrumentada é obtido quando não ocorrem processos de fratura e a medida é realizada no regime de elasticidade;

- j) Um novo método de medida da tenacidade à fratura a partir dos eventos de fratura (descontinuidade e ou “pop-ins”) detectados nas curvas P vs. h foi proposto, quando não é possível efetuar a medida do comprimento de trincas radiais ao redor das indentações, sendo a expressão proposta:

$$K_{IC} = \left(\frac{P_0 \Gamma \left(\frac{1}{m} + 1 \right) H^3}{2,2 \times 10^4} \right)^{1/4} . \quad (8.1)$$

- k) Medida inédita do valor da tenacidade à fratura da cianita no plano de perfeita clivagem (100) igual $2,1 \pm 0,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ foi obtida por indentação instrumentada, e o resultado está em concordância com os valores publicados para os seus polimorfos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de continuar os estudos iniciados na presente tese, algumas sugestões para trabalhos futuros são relacionadas abaixo:

- i. Desenvolver uma metodologia para determinar o módulo de elasticidade, independente da geometria de ponta utilizada, relacionado com a energia elástica obtida por integração numérica da curva de descarregamento P vs. h da indentação instrumentada;
- ii. Desenvolver uma metodologia para determinar a tenacidade à fratura de materiais lamelares, a partir dos eventos de fratura que aparecem na curva P vs. h da indentação instrumentada;
- iii. Desenvolver uma metodologia baseada na estatística de Weibull para obter os valores da dureza e do módulo de elasticidade (modelo estatístico), considerando as limitações da técnica da indentação instrumentada em materiais lamelares;
- iv. Desenvolver e realizar medidas experimentais com a técnica de indentação instrumentada em compósitos de matriz polimérica PVA intercalada com diferentes percentuais de mica;
- v. Verificar a adesão e a ocorrência de fratura de lamelas em materiais lamelares quando submetidos a ensaios mecânicos de resistência ao risco (técnica de nanorisco) com pontas esféricas e piramidais, para efetuar simulações de situações semelhantes às de aplicação como lubrificante sólido em um sistema micro e nanomecânico;
- vi. Compreender os mecanismos de deformação elástica, elasto-plástica e processos de fratura em materiais lamelares intercalados com diferentes moléculas orgânicas (compostos de intercalação) quando submetidos a ensaios mecânicos de indentação instrumentada (técnica de nanoindentação) com diferentes geometrias de pontas; para analisar a rigidez elástica do sistema lamelar com aplicações em baterias de reações de carga/descarga;
- vii. Efetuar simulações numéricas por método de elementos finitos de ensaios de mecânicos de indentação instrumentada e de flexão em materiais lamelares intercalados com moléculas orgânicas e em materiais nanocompósitos.

APÊNDICE A

MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS

Neste apêndice, serão discutidos os temas com relação ao método de elementos finitos (MEF): o histórico e importância, as etapas básicas de implementação e os programas comerciais e aplicações. Este apêndice fornece fundamentos teóricos básicos para a compreensão do estudo de simulações numéricas de barras de compósitos polímero-material lamelar apresentado no apêndice B.

A.1. BREVE HISTÓRICO E IMPORTÂNCIA DO MÉTODO

O termo Método de Elementos Finitos foi empregado originalmente pelo engenheiro de estruturas da Universidade da Califórnia, Ray Clough, por volta do ano de 1960, mas o matemático alemão Richard Courant é reconhecidamente considerado como o criador do MEF. Courant usou esta técnica em 1943 para resolver um problema de torção num cilindro embora ele tenha se referido a esse método pela primeira vez em um livro sobre teoria de funções, de sua co-autoria, em 1922. Courant, por sua vez, se baseou fortemente nos trabalhos de Lord Rayleigh, Boris Galerkin e Walter Ritz para formular a sua proposta sobre o método [213].

A motivação principal resultou na tentativa de criar um procedimento sistemático que possibilitasse resolver equações diferenciais parciais (EDP). Até então, essas equações só eram solucionadas quando descritas sobre geometrias muito simples. De forma bastante simplificada, o MEF pode ser entendido como uma aproximação discreta para um problema contínuo. Nesse tipo de método, a região do espaço que delimita o problema considerado é dividida num número finito de elementos geométricos sendo que em cada um deles o campo contínuo, onde as variáveis da EDP são definidas, é modelado por uma aproximação polinomial local controlada por uma pequena quantidade de coeficientes. A conexão desses elementos através dos valores desses coeficientes em posições nodais compartilhadas resulta em um conjunto de

equações algébricas que pode ser resolvido numericamente por meio de métodos de otimização e de algoritmos matriciais [213].

Um grande impulso para o seu desenvolvimento e aperfeiçoamento foi dado pela indústria aeroespacial, onde o método vem tendo ampla aplicação desde 1950, sendo utilizado, entre outros, para o projeto e análise de estruturas complexas de aeronaves, as quais certamente não poderiam ser analisadas e projetadas de forma segura usando-se apenas técnicas tradicionais analíticas.

A.2. ETAPAS BÁSICAS DE IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO

As etapas envolvidas em qualquer análise de elementos finitos consistem em [213]:

Fase de pré-processamento:

1. Cria e discretiza o domínio da solução em elementos finitos, ou seja, subdivide o problema em nós e elementos.
2. Assume uma função forma para representar o comportamento físico de um elemento, isto é, uma função contínua aproximada para representar a solução de um elemento.
3. Desenvolve equações para um elemento.
4. Monta os elementos para o problema inteiro. Constrói a matriz de rigidez global.
5. Aplica as condições de contorno, condições iniciais e de carregamento.

Fase de solução:

6. Resolve um sistema de equações algébricas lineares ou não-lineares simultaneamente para obter resultados nodais, tais como valores de deslocamentos e ou temperatura em diferentes nós.

Fase de pós-processamento:

7. Obtém outras informações importantes, tais como: tensões principais, fluxo de calor, etc.

Normalmente, a formulação direta, a formulação da mínima energia potencial total e a formulação dos pesos residuais são as aproximações de elementos finitos mais utilizadas. Independente da formulação empregada, as etapas expostas acima são seguidas.

A.3. PROGRAMAS COMERCIAIS E APLICAÇÕES DO MÉTODO

Existem vários programas comerciais no mercado com aplicações distintas [214]:

- Ansys: análise estrutural linear e não-linear, acústica, eletromagnetismo, escoamento de fluidos, distribuição de temperatura;
- Pro-Mechanica: análise estrutural linear e distribuição de temperatura;
- Abaqus: análise estrutural linear e não-linear;
- Nastran: análise estrutural;
- Cosmos: análise estrutural;
- Algor: análise estrutural linear e não-linear, análise térmica, escoamento de fluido;
- LS-Dyna: conformação mecânica de metais.

Entre as muitas áreas em que o MEF pode ser aplicado cita-se: projeto e análise de estruturas, análise de escoamento de fluidos, distribuição de temperaturas, eletromagnetismo, projeto de equipamentos eletromecânicos (máquinas, transformadores, etc...). Atualmente, o MEF é considerado um método matemático para a solução de equações diferenciais parciais, entre as quais se incluem as equações de Poisson, de Laplace, de Helmholtz, Navier-Stokes, etc. Em muitos casos práticos, o MEF é a única ferramenta capaz de fornecer uma solução aceitável, ainda que sob o ponto de vista matemático a solução seja considerada como uma aproximação. Neste trabalho, o pacote comercial Ansys 10.0 sob licença [215] será utilizado para efetuar uma análise estrutural linear (ensaio mecânico de flexão) de um sistema de intercalação polímero-material lamelar de diferentes propriedades elástica.

APÊNDICE B

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS POLÍMERO-MATERIAL LAMELAR

Este apêndice apresenta o estudo das propriedades mecânicas de barras de compósitos polímero-material lamelar, obtidas por simulações numéricas de ensaios mecânicos de flexão por quatro pontos, realizadas com o método de elementos finitos (MEF). A técnica de indentação instrumentada foi utilizada para medir os valores do módulo de elasticidade do polímero e do material lamelar, os quais são dados de entrada nas simulações numéricas. A importância do estudo consiste em efetuar uma previsão teórica do reforço mecânico de matriz polimérica quando intercalada com material lamelar, para que futuros experimentos de indentação instrumentada possam ser efetuados nas áreas de micro e nanocompósitos.

B.1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos são formados pela mistura de dois ou mais micro ou macroconstituintes, que diferem na forma e na composição química, e que na sua essência são insolúveis entre si. Estudos de reforço mecânico com a incorporação de argilas organofílicas em matrizes poliméricas desenvolvidos em meados de 1950, possibilitaram aplicações dos compósitos na indústria automobilística. Entretanto, só a partir de 1986, com os estudos realizados pelo grupo Toyota, os nanocompósitos de matriz polimérica com a estrutura intercalada ou esfoliada com argila forneceram impulso nesta área de pesquisa [124,216].

Recentemente, o estudo de Maiti e colaboradores [217] mostra que a adição de nanopartículas de argila pode deixar o polímero polihidroxibutirato (PHB) mais maleável e ter sua biodegradabilidade ajustada pelo simples controle da quantidade de nanopartículas que são adicionadas. O PHB é conhecido desde os anos 1980, e é tido como uma das alternativas mais promissoras para a fabricação de plásticos biodegradáveis. Comparando

com o PHB original, o novo plástico tem resistência mecânica e taxas de biodegradabilidade sistematicamente superiores ao do composto original. As ‘nanoargilas’ também permitem que o plástico se deteriore mais rapidamente, ao longo de apenas 7 semanas. Com a vantagem de que o início dessa degradação é agora mais previsível e ajustável pela quantidade das nanopartículas de argila adicionadas.

Esta nova classe de materiais compósitos, os nanocompósitos, tem sido utilizada com inúmeras aplicações industriais (automobilística, lubrificantes, plásticos, motores elétricos, etc...) [125]. Podem ser citadas como exemplos de agentes de reforço mecânico as adições de materiais lamelares em matriz polimérica: muscovita (mica) [3], hidróxidos duplos lamelares [4], minerais [5] aluminosilicatos [218] e silicatos [219]. Vários artigos de revisão [6-10,23] discutem os temas de processamento, manufaturamento e aplicações dos nanocompósitos poliméricos, os quais são obtidos a partir de intercalação ou esfoliação de materiais lamelares. A tendência de aumento nas propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência à tração), em função do acréscimo da fração de carga mineral na matriz polimérica dos nanocompósitos (materiais lamelares) é prevista por esses trabalhos. Como exemplo, os seguintes trabalhos podem ser citados:

- i. Reforço mecânico da matriz polimérica de polidimetilsiloxano de módulo de elasticidade (teste de tração) igual a 1 MPa para 13 MPa correspondente ao compósito com fração volumétrica 14 % de mica [220];
- ii. Reforço mecânico da matriz polimérica obtida do álcool polivinílico (PVA) de módulo de elasticidade (teste de tração) igual a $1,7 \pm 0,2$ GPa para 106 ± 11 GPa correspondente ao compósito (intercalado por ligações cruzadas) com fração volumétrica 50% de montmorilonita [221];
- iii. Reforço mecânico da matriz polimérica obtida do PVA de dureza por indentação instrumentada (ponta esférica com de $150 \mu\text{m}$) igual a $89,8 \pm 7,5$ MPa para $122,7 \pm 2,3$ MPa correspondente ao compósito com fração volumétrica 0,25 % de caulinita [222].

A vantagem de obter nanocompósitos a partir de materiais lamelares deve-se ao baixo custo quando comparado com os nanotubos de carbono [223].

O PVA, por suas excelentes propriedades físicas e químicas, tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido. Por isso, a produção de um compósito com matriz polimérica PVA é de grande interesse para a indústria de filmes e embalagens, pois as propriedades de resistência e barreira a gases estariam maximizadas [222].

A aplicação tecnológica de um material compósito submetido a algum esforço mecânico depende de suas propriedades mecânicas para que essa aplicação seja bem sucedida. O módulo de elasticidade (ver seção 2.1.2) depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, da composição química e da estrutura cristalográfica. [36]. Quanto maior o valor do módulo, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão, e mais rígida será a estrutura do material [52]. A medida do valor do módulo de elasticidade pode ser obtida por diferentes técnicas experimentais: medida da rigidez elástica e da área projetada do contato em um ensaio de indentação instrumentada, medida da deformação em ensaio de tração e flexão, medida da frequência natural de vibração de uma barra e medida da velocidade do som no material.

Para o desenvolvimento de novos materiais compósitos, os métodos numéricos fornecem uma previsão teórica do comportamento mecânico desses materiais, evitando gastos com matéria-prima. Considerando as interessantes aplicações científicas e tecnológicas dos materiais compósitos, o objetivo deste apêndice consiste em utilizar o MEF para simular um ensaio de flexão por quatro pontos de barras de compósito polímero-material lamelar. Estas simulações numéricas são efetuadas para calcular os valores do módulo de elasticidade de compósitos polímero-material lamelar e analisar a distribuição de tensões que aparecem nas diferentes camadas dos compósitos. O PVA e a muscovita foram os materiais selecionados para efetuar o estudo numérico. A importância do emprego da mica em polímeros de um modo geral, deve-se ao baixo custo e abundância no Brasil, além de ser um isolante elétrico e térmico [224].

B.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

B.2.1 Polímero – Álcool polivinílico (PVA)

A amostra de PVA foi obtida a partir da preparação da solução 20 g/L de álcool polivinílico, utilizando-se de aquecimento e agitação para melhor solubilizar a amostra. O conteúdo da solução foi vertido para uma placa de vidro plana, que foi levado para estufa ao vácuo sob temperatura de 60 °C durante 24 h. A partir do degrau formado da placa de vidro para o filme de PVA e com auxílio de um micrômetro, a espessura do filme de PVA foi estimada em 300 µm. Desta maneira, os ensaios de indentação instrumentada foram realizados em profundidades de penetração de até 10 % da espessura do filme, para evitar o efeito da propriedade mecânica do substrato na propriedade do filme [35].

Os filmes de PVA foram confeccionados pelo aluno de mestrado Antônio A. S. Marangon, orientado pelo Prof. Dr. Fernando Wypych, no Centro de Pesquisa em Química Aplicada, do Departamento de Química, da UFPR.

B.2.2 Material Lamelar – Muscovita (mica)

Amostras do mineral muscovita $KM(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ (M pode ser Al, Fe, Mg ou combinações destes metais) foram separadas e visualizadas por microscopia óptica. Para obter uma superfície plana e limpa, uma fita adesiva é colada na superfície da amostra. O mesmo procedimento de retirada de plano lamelares discutido anteriormente para a grafite (seção 4.2) e caulinita (seção 5.2) foi empregado. Na sequência, a amostra foi selecionada e submetida aos ensaios da indentação instrumentada na direção (001) normal ao plano basal.

B.2.3 Módulo de elasticidade por indentação instrumentada

Os valores do módulo de elasticidade (E_{IT}) do PVA e da mica foram determinados com a técnica de indentação instrumentada e, os dados gerados, foram tratados pelo método de Oliver e Pharr [11,93]. Os testes foram realizados com a ponta Berkovich, sendo empregado 1 ciclo completo de carregamento e descarregamento, para a carga máxima aplicada de 1 mN. Em cada uma das amostras foram realizadas 50 indentações, dispostas em matriz (5x10).

Os valores medidos para E_{IT} do PVA e da mica são iguais a $4,5 \pm 0,1$ GPa e $68,3 \pm 4,8$ GPa respectivamente. A magnitude do espalhamento dos valores medidos de E_{IT} é quantificada pelo coeficiente de variação (CV), que apresentou valores de 2,2 % para o PVA e 7 % para a mica, indicando que os valores são estatisticamente homogêneos [208]. Os resultados medidos para E_{IT} do PVA e da mica estão de acordo com os valores medidos por Marangon e colaboradores [222] com técnica de indentação instrumentada ($4,5 \pm 0,1$ GPa) para o PVA e por McNeil e colaboradores [225] com técnica de medida da velocidade do som ($70,7 \pm 0,6$ GPa) para a mica.

B.3 SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

O princípio do MEF, originário das técnicas de cálculo matricial das estruturas mecânicas do tipo treliças, é considerado atualmente uma ferramenta importante para a resolução de problemas de equações diferenciais parciais da matemática e física [226]. Os métodos analíticos permitem o cálculo da resposta exata dos deslocamentos, deformações e tensões na estrutura em todos os seus pontos. Porém estas soluções são somente conhecidas para alguns casos, que fogem da maioria das aplicações práticas que encontramos no dia-a-dia nas mais diversas áreas de ciência e tecnologia [226]. O MEF desenvolve procedimentos aproximados, que podem ser aplicados em caráter geral, independente da forma da estrutura e da condição de carregamento, dentro da precisão aceitável para diversos problemas de física e engenharia. Este método numérico vem sendo um caminho alternativo aos procedimentos analíticos clássicos. Descrições detalhadas da evolução e dos procedimentos matemáticos do MEF são encontradas na literatura [213,227-229].

B.3.1 Formulação numérica do ensaio de flexão por quatro pontos

Os códigos comerciais ANSYS 10.0 e 11.0, sob as licenças “ANSYS University Intermediate” [215] e “ANSYS Multiphysics” [230], respectivamente, foram utilizados para efetuar as implementações numéricas por MEF de um ensaio de flexão por quatro pontos de barras de compósitos polímero-material lamelar. As simulações numéricas foram realizadas por meio de macro em linguagem de comandos específica do ANSYS.

A Figura B.1 mostra uma representação esquemática de uma barra biapoada em um ensaio de flexão por quatro pontos, para o caso bidimensional. A condição de

carregamento é representada pelas setas na figura, indicando as posições em que as cargas (P) são aplicadas. A relação entre a carga aplicada (P) e a deflexão máxima no centro da barra (δ_{max}) é dada por [231,232]:

$$\delta_{max} = \frac{Pa}{24EI} (3L^2 - 4a^2) \quad (B.1)$$

onde E é o módulo de elasticidade, $a = 40 \mu\text{m}$ é a distância da extremidade da barra até o ponto de aplicação da carga e $L = 150 \mu\text{m}$ é o comprimento da barra na direção X . O momento de inércia (I) é dado pela expressão [231,232]:

$$I = \frac{h^3 b}{12} \quad (B.2)$$

onde $h = 15 \mu\text{m}$ é a altura da barra na direção Y e $b = 15 \mu\text{m}$ é a largura da mesma na direção Z .

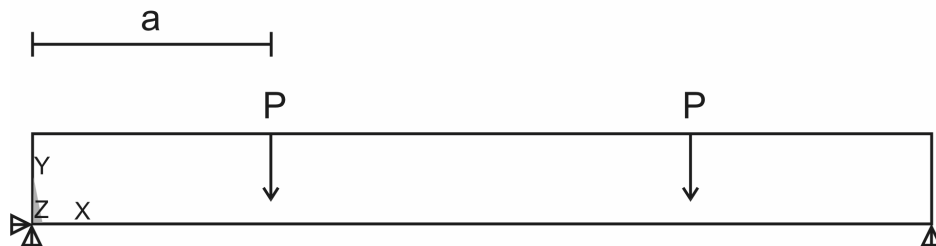


Figura B.1 – Representação esquemática de uma barra em um ensaio de flexão por quatro pontos.

Algumas considerações foram feitas para a implementação das simulações numéricas por MEF do modelo da Figura B.1, utilizando o programa ANSYS:

- i. Modelo bidimensional de uma análise estrutural elástico-linear de um sólido isotrópico;
- ii. Emprego do estado plano de tensões, com as condições de que a largura do corpo é pequena se comparada às suas dimensões nas direções X e Y , as componentes das forças no volume agem somente no plano XY e são independentes do eixo Z ;

- iii. Utilização do elemento quadrilátero ‘PLANE42’ [215,230] de dimensão de 500 nm, definido por 4 nós e tendo dois graus de liberdade em cada nó (translações nas direções nodais X e Y);
- iv. Geometria retangular do sólido (barra) com o seu domínio discretizado em 9.000 elementos e 9.331 nós.

Para o estado plano de tensões, a lei de Hooke generalizada é dada por [213]:

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \frac{E}{1-\nu^2} \begin{bmatrix} 1 & \nu & 0 \\ \nu & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\nu}{2} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} \quad (\text{B.3})$$

onde σ_{xx} e σ_{yy} são as componentes normais de tensão, τ_{xy} é a componente de tensão de cisalhamento, ε_{xx} e ε_{yy} são as componentes normais (longitudinais) de deformação, γ_{xy} é a componente de deformação de cisalhamento e ν é a razão de Poisson. Há dois índices das tensões e deformações definidos: o primeiro dá a direção da tensão e ou deformação e o segundo dá a direção normal à face.

O módulo de elasticidade (E) e a razão de Poisson (ν) são as duas únicas propriedades mecânicas dos materiais fornecidas como dados de entrada nas simulações numéricas. Os valores assumidos de E para o PVA e mica, determinados previamente (ver seção B.2.3), são iguais a 4,5 GPa e 68,3 GPa respectivamente. Os valores típicos assumidos de ν para o PVA e mica são iguais a 0,4 e 0,25 respectivamente [222,225].

A Figura B.2 mostra a barra da Figura B.1 após a introdução de camadas alternadas de mica com h de 1 μm (cor cinza escuro) em matriz polimérica. Assim, foi possível simular numericamente compósito polímero-material lamelar com o aumento percentual de mica. As adições percentuais de mica nos compósitos são: em (a) 6,7 %, em (b) 20 % e em (c) 47 %.

Além das quatro considerações impostas anteriormente para o sólido de 1 camada, a condição de contato ‘BONDED’ entre as camadas da Figura B.2 é definida no código ANSYS [215,230]. Isto significa que as ligações entre as camadas são perfeitas e delaminações não podem ocorrer. Com a introdução das camadas de mica, as novas

configurações estruturais em termos da quantidade de nós são: 9.933 para 3 camadas em (a), 11.137 para 7 camadas em (b) e 13.545 para 15 camadas em (c). O número de elementos permanece constante, como definido anteriormente.

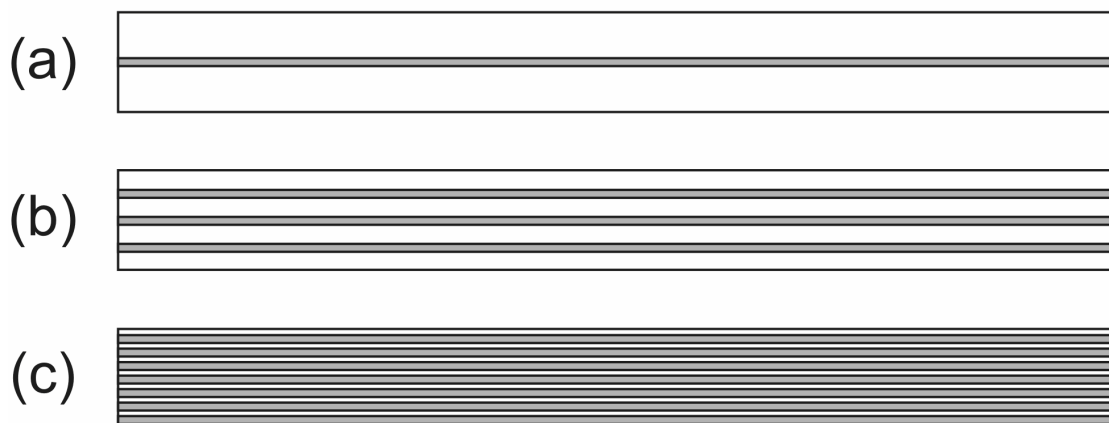


Figura B.2 – Representação esquemática das barras dos compósitos polímero-material lamelar simulados numericamente. As adições percentuais de mica nos compósitos são: em (a) 6,7 %, em (b) 20 % e em (c) 47 %.

B.3.2 Verificação do modelo numérico

A validação do modelo numérico representado esquematicamente pela Figura B.1 será efetuada através da comparação com o modelo analítico.

A Figura B.3 mostra uma imagem da distribuição de deslocamentos (deflexões) na direção Y obtidos por simulação numérica por MEF do ensaio de flexão por quatro pontos de uma barra de PVA, para uma carga aplicada de igual a $100 \mu\text{N}$. As diferentes regiões na barra, delimitadas pelas diferentes cores, correspondem aos diferentes valores de deflexão indicados na legenda. A região da barra indicada pela cor azul, corresponde a um valor de deflexão máxima no centro da barra δ_{max} igual a 562 nm.

Para o mesmo valor de P , a equação (B.1) fornece um resultado para a deflexão máxima no centro da barra δ_{max} igual a 536 nm. O erro percentual entre a simulação numérica e a previsão teórica é de 4,8 %, indicando uma boa concordância entre os resultados. Este erro percentual sofre um decréscimo se o tamanho do elemento for aumentado. Porém, a altura das camadas de mica seriam superiores a 2000 nm, o que impossibilitaria obter percentuais de adição de mica inferiores a 10 %.

Com a coerência entre os modelos teórico e analítico, a barra de PVA (ver Figura B.1) foi dividida ao meio ao longo da direção X e na posição de h igual a $7,5\ \mu\text{m}$. A divisão foi realizada para analisar o efeito da variação do coeficiente de atrito (μ) de 0 para 1 (com passo de 0,2), no contato de um sistema de duas camadas (sistema lamelar). Como resultado, a deflexão máxima no centro da barra (δ_{max}) manteve-se constante em 565 nm, sendo independente do valor assumido para μ . O mesmo foi verificado em simulações numéricas na interface de ligação do filme com substrato, em um ensaio de indentação instrumentada [233-235]. Este efeito ocorre devido a condição de contato definida anteriormente. Assim, μ assumiu o valor igual a 0 entre todas as simulações numéricas de compósito polímero-material lamelar.

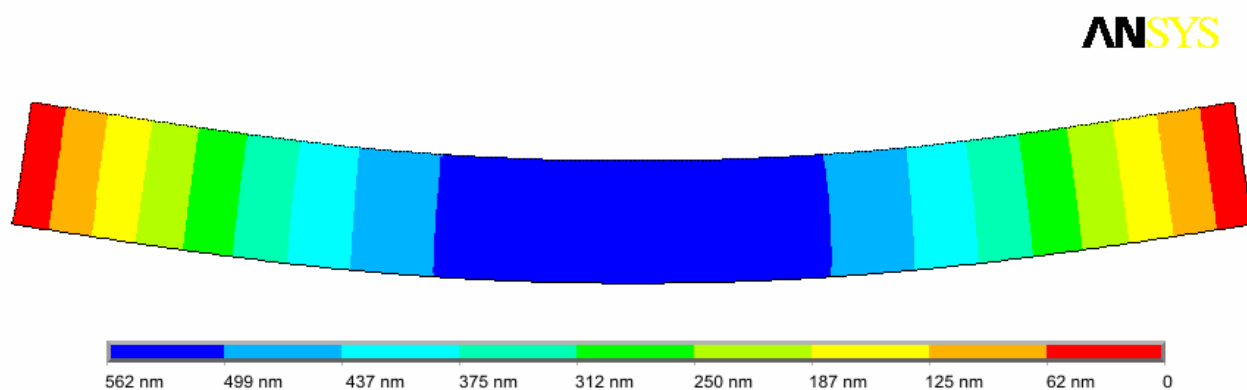


Figura B.3 – Distribuição de deslocamentos em barra de PVA obtidos por simulação numérica por MEF de um ensaio de flexão por quatro pontos. Carga aplicada de $100\ \mu\text{N}$.

Com base na verificação do modelo numérico, as simulações numéricas de ensaios mecânicos de flexão por quatro pontos das barras de PVA, de mica e de compósitos polímero-material foram realizadas.

B.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

B.4.1 Deflexão máxima e módulo de elasticidade de compósitos

A Figura B.4 apresenta o comportamento da carga aplicada (P) em função da deflexão máxima no centro da barra (δ_{max}), correspondente aos valores obtidos por simulação numérica (MEF) de um ensaio de flexão por quatro pontos das barras de PVA,

de mica e de compósito polímero-material lamelar. Os resultados numéricos obtidos com as barras flexionadas de PVA (1 camada) e mica (15 camadas), apresentaram boa concordância quando comparadas com o modelo analítico dado pela equação (B.1). Os valores do erro percentual entre os modelos numérico e analítico foram de 4,6 % para o PVA e 7,9 % para a mica.

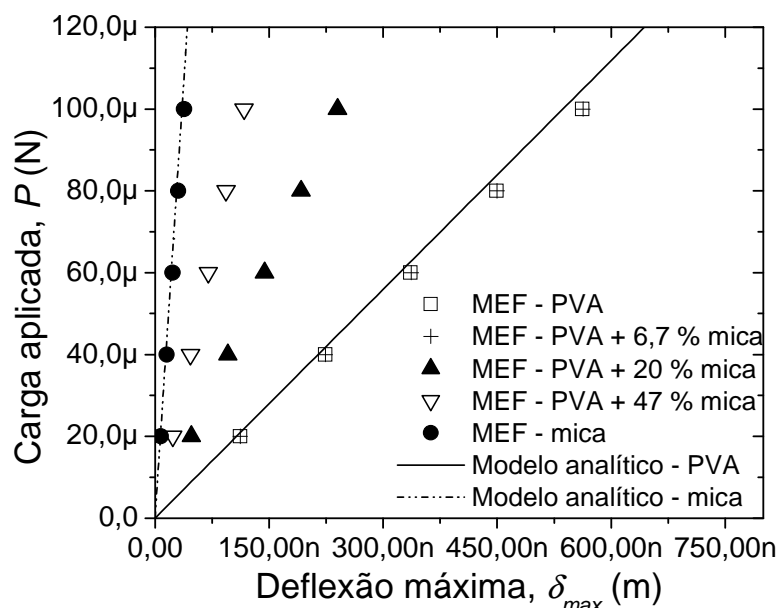


Figura B.4 – Carga aplicada em função da deflexão máxima em um ensaio de flexão por 4 pontos. Curvas obtidas por simulações numéricas por MEF.

A resistência mecânica à flexão do compósito formado pela adição de 6,7 % de mica na matriz polimérica de PVA não foi alterada significativamente. Com o acréscimo da adição de mica nos percentuais de 20 e 47 %, os compósitos formados apresentam resistência à flexão aumentada, e com isso as deflexões máximas correspondentes são diminuídas.

A Figura B.5 apresenta o comportamento da deflexão máxima no centro da barra (δ_{max}) em função do percentual de adição de mica na matriz polimérica de PVA, para o valor de carga aplicada de 100 μ N. O percentual de 0 % de mica corresponde ao PVA, que apresenta uma deflexão máxima de aproximadamente de 560 nm. Com a adição de 6,7 %, para o valor de carga aplicada considerado, a deflexão máxima manteve-se constante para o compósito de 3 camadas. Com os acréscimos em adições de 20 e 40 % de mica, os compósitos de 7 e 15 camadas respectivamente apresentaram decréscimos significativos

nos valores das deflexões máximas correspondentes aos percentuais de 135 e 380 %, quando comparados com a δ_{max} da matriz polimérica de PVA. Este comportamento indica o reforço mecânico da matriz polimérica com a adição de mica, formado os compósitos.

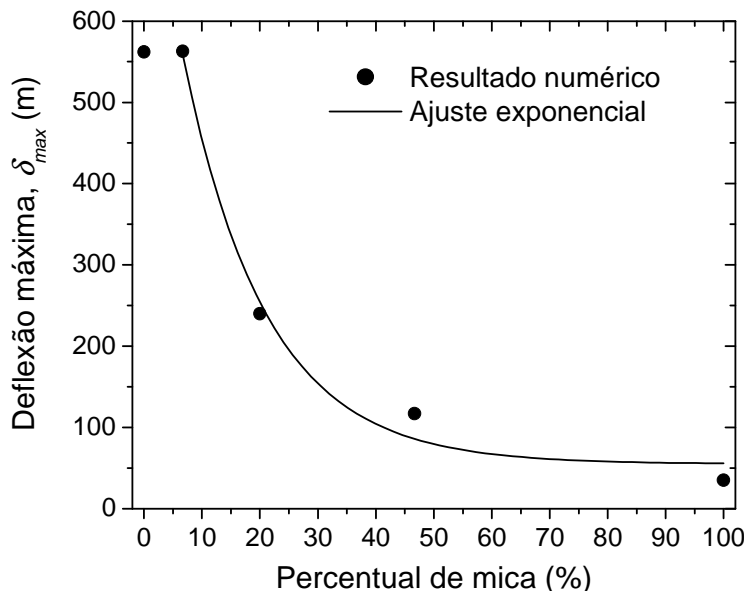


Figura B.5 – Deflexão máxima em função do acréscimo percentual de mica em matriz polimérica PVA, correspondente a carga aplicada de 100 μ N. Dados obtidos por simulações numéricas por MEF.

Efetuando-se um ajuste por uma função exponencial decrescente de primeira ordem a partir do percentual de 6,7 % de mica, a relação empírica é obtida:

$$\delta_{max} = 55 + 803 \cdot e^{-M/14} \quad (B.4)$$

onde M é o percentual de mica (%). O coeficiente de correlação (R) deste ajuste é igual a 0,99502. Este parâmetro do ajuste indica que o decréscimo apresentado na Figura B.5 pode ser representado por uma função exponencial decrescente.

A Figura B.6 apresenta o comportamento do módulo de elasticidade (E_{MEF}) em função do percentual de adição de mica na matriz polimérica de PVA. Efetuando ajustes numéricos com o método dos mínimos quadrados aos dados de P em função de δ_{max} da Figura B.4, os valores do módulo de elasticidade foram obtidos através das correlações dos coeficientes angulares dos ajustes com a equação (B.1). Os valores do módulo de elasticidade dos compósitos com as adições de 20 e 47 % de mica na matriz polimérica de

PVA são aumentados drasticamente em percentuais de 235 e 480 % quando comparados com o valor do módulo de elasticidade da matriz. Nestes percentuais de adições de mica, ocorre o reforço mecânico da matriz polimérica.

Escócio e colaboradores [3] investigaram experimentalmente a influência da adição de mica (muscovita) em composições vulcanizáveis de borracha natural, com a análise termo-dinâmico-mecânica. Nesse estudo, os valores do módulo de elasticidade dos compósitos com as adições de 20 e 40 % de mica na matriz polimérica de PVA foram aumentados em percentuais de 165 e 245 % quando comparados com o valor do módulo de elasticidade da matriz.

A regra das misturas para compósitos binários permite fazer uma estimativa do valor do módulo de elasticidade, conhecendo os valores dos módulos de elasticidade do material lamelar (mica) e da matriz polimérica (PVA), através da expressão [236]:

$$E = E_{Mica} V_{Mica} + E_{PVA} V_{PVA} \quad (B.5)$$

onde V_{Mica} e V_{PVA} são respectivamente as frações percentuais em volume da mica e do PVA. A equação (B.5) é comparada na Figura B.6 com os resultados numéricos.

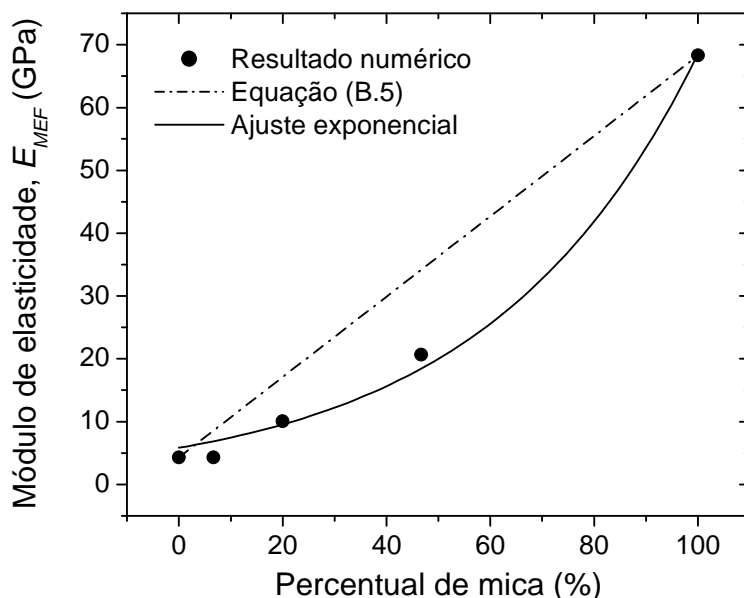


Figura B.6 – Módulo de elasticidade dos compósitos em função do acréscimo percentual de mica em matriz polimérica PVA, correspondente a carga aplicada de 100 μ N. Dados obtidos por simulações numéricas por MEF.

O erro percentual entre os valores previstos pela regra das misturas (equação (B.5)) e os obtidos numericamente é de até 100 %, indicando que a regra das misturas não fornece uma previsão confiável para o módulo de elasticidade de um composto. No entanto, o comportamento dos valores do módulo de elasticidade ajusta-se a uma função exponencial crescente, onde a relação empírica obtida é:

$$E_{MEF} = 5,8 \cdot e^{M/40,6} \quad (8.6)$$

e com coeficiente de correlação (R) é igual a 0,99754.

B.4.2 Distribuição de tensões mecânicas em compósitos

A Figura B.7 apresenta o comportamento do maior valor da tensão normal principal (σ_I) em função do percentual de adição de mica na matriz polimérica de PVA. O valor de σ_I é calculado no ANSYS através da expressão [213]:

$$\sigma_I = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{2}\right)^2 + \tau_{xy}^2} \quad (B.7)$$

A principal atenção é dada à alteração dos campos de tensão nas camadas ‘lamelares’ com a variação da porcentagem de material lamelar no compósito.

Para o PVA, a mica e o compósito com a adição de 6,7% de mica em matriz polimérica de PVA; os valores das tensões mantiveram-se aproximadamente constantes, sendo que os valores obtidos compreendem o intervalo de 11 para 11,4 MPa. No caso do PVA e da mica os valores das tensões são semelhantes, pois as barras submetidas aos ensaios de flexão são constituídas por um único material. A adição de 6,7 % na matriz polimérica de PVA, não exerce influência na barra sob ensaio de flexão no regime de carregamento imposto. Para as adições de 20 e 47% de mica em matriz polimérica de PVA respectivamente, os valores das tensões calculados para esses compósitos foram de 25,1 e 16,1 MPa. Este acréscimo nos valores das tensões ocorre porque estes dois compósitos são mais resistentes à flexão, conforme os resultados apresentados na seção anterior.

A Figura B.8 mostra imagens da distribuição de tensões normais principais obtidas por MEF nas barras de PVA na parte (a), dos três compósitos nas partes (b-d) e da mica na parte (e). O valor da carga aplicada nas simulações numéricas por MEF do ensaio de flexão

por quatro pontos foi igual a 100 μN . As diferentes regiões na barra, delimitadas pelas diferentes cores, correspondem aos diferentes valores de tensões indicados na legenda. A região da barra indicada pela cor vermelha corresponde ao maior valor da tensão normal principal (σ_I) mostrada na Figura B.7. Pode ser observado na imagem da Figura B.8(c) que a adição de 20 % de mica na matriz polimérica, faz com que este compósito apresente a maior concentração de tensão na camada de mica intercalada.

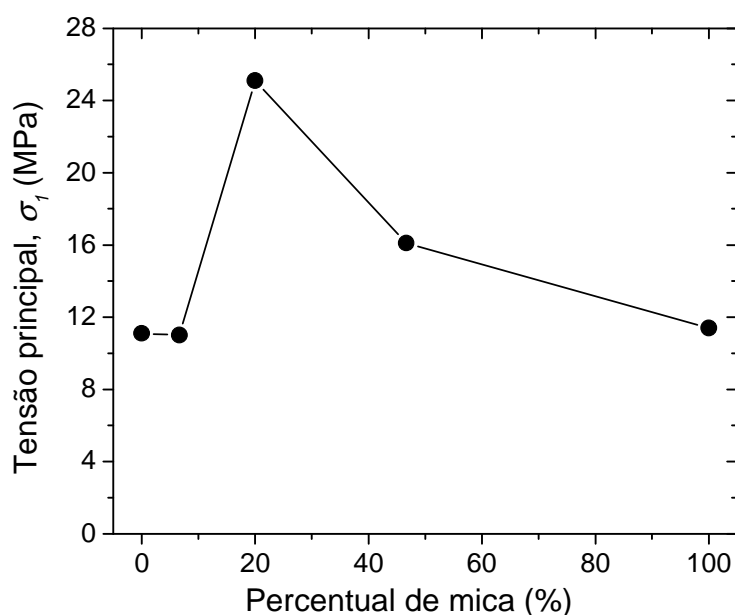


Figura B.7 – Valores da tensão normal principal concentrada nas camadas dos compósitos em função do acréscimo percentual de mica em matriz polimérica PVA, correspondente a carga aplicada de 100 μN . Dados obtidos por simulações numéricas por MEF.

O critério Rankine estabelece que o escoamento plástico ocorre quando a tensão máxima em um sólido for maior que a tensão de escoamento do material [237]. O limite de proporcionalidade entre a tensão e deformação, para alguns materiais poliméricos rígidos, oscila no intervalo de 34-110 MPa conforme a literatura [238]. O maior valor da tensão normal principal encontrado para os compósitos investigados neste trabalho foi de 25,1 MPa, indicando que escoamento plástico da matriz polimérica dos compósitos não ocorre. Este resultado mostra que as simulações numéricas por MEF foram realizadas dentro do regime elástico-linear desses materiais.

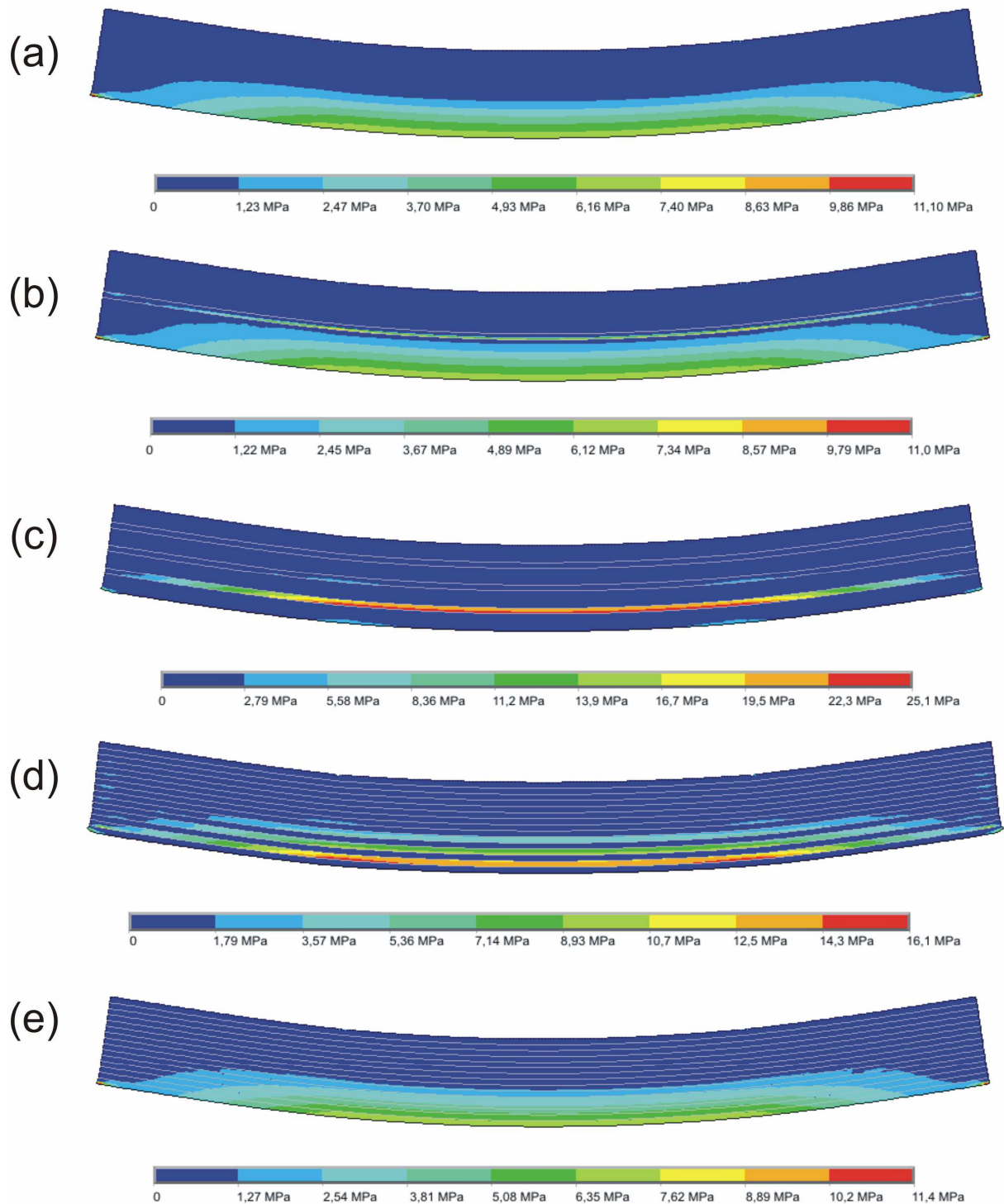


Figura B.8 – Distribuição de tensões normais principais em barras obtidas por simulação numérica por MEF de um ensaio de flexão por quatro pontos, para o valor de carga aplicada de $100 \mu\text{N}$. Matriz polimérica de PVA em (a), compósitos com as adições de mica em matriz polimérica para os percentuais de 6,7 % em (b), 20 % em (c), 47 % em (d) e mica em (e).

A simulação numérica por método de elementos finitos fornece uma previsão teórica do comportamento mecânico dos materiais compósitos polímero-material lamelar, evitando gastos com matéria-prima. Com base nos resultados de simulações numéricas sugerem que os compósitos devem ser confeccionados e analisados por testes experimentais e simulações numéricas de ensaios de mecânicos de indentação instrumentada.

B.5. CONCLUSÕES

- i. Os valores do módulo de elasticidade dos compósitos com as adições de 20 e 40 % de mica na matriz polimérica de PVA são aumentados em percentuais de 165 e 245 % (correspondentes a 10,3 e 20 GPa, respectivamente) quando comparados com o valor do módulo de elasticidade da matriz (4,3 GPa);
- ii. Os maiores valores das concentrações de tensões ocorrem nas camadas de mica intercaladas na matriz polimérica, as quais possuem maior rigidez elástica e que são responsáveis pelo reforço mecânico da matriz polimérica de PVA.

APÊNDICE C

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA TESE

C.1. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. **MIKOWSKI, A., SERBENA, F. C., FOERSTER, C. E., LEPIENSKI, C. M.** Statistical analysis of threshold load for radial crack nucleation by Vickers indentation in commercial soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3544 - 3549, 2006.
2. **MIKOWSKI, A., SOARES, P., WYPYCH, F., GARDOLINSKI, J. E. F. C., LEPIENSKI, C. M.** Mechanical properties of kaolinite 'macro-crystals'. *Philosophical Magazine A*, v. 87, p. 4445 - 4459, 2007.

C.2. ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

1. **MIKOWSKI, A., SOARES, P., WYPYCH, F., LEPIENSKI, C. M.** Fracture toughness, hardness and elastic modulus of kyanite mineral investigated by depth-sensing indentation technique. *American Mineralogist*, 2008.

C.3. TRABALHO COMPLETO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO

1. **MIKOWSKI, A., SOARES, P., WYPYCH, F., LEPIENSKI, C. M.** Propriedades Mecânicas e Processos de Fraturas Superficiais de Minerais Anisotrópicos Usados na Indústria de Cerâmicas In: 17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. **17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.**

C.4. RESUMO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO

1. **MIKOWSKI, A., SERBENA, F. C., FOERSTER, C. E., LEPIENSKI, C. M.** Statistical Analysis of Threshold Stress for Radial Crack Nucleation by Vickers Indentation in Commercial Soda-Lime Glass In: III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2005, Maringá. **III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, 2005. v.1. p. 58.

C.5. RESUMO EXPANDIDO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO

1. BERTELLI, F., **MIKOWSKI, A.**, PARIONA, M. M., MARANGON, A. A. S., WYPYCH, F., LEPIENSKI, C. M. Estudo das Propriedades Elásticas de Matriz Polimérica Reforçada com Materiais Lamelares In: XV Encontro de Química da Região Sul (XV SBQSul), 2007, Ponta Grossa - PR. **XV Encontro de Química da Região Sul (XV SBQSul) - Química e a interdisciplinaridade**. Ponta Grossa: UEPG, 2007. v.1. p.QI – 74.

APÊNDICE D

DEMAIS PUBLICAÇÕES ORIGINADAS

D.1. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. MICHÉL, M. D., **MIKOWSKI, A.**, LEPIENSKI, C.M., FOERSTER, C. E., SERBENA, F. C. High temperature microhardness of soda-lime glass. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 348, p. 131 - 138, 2004.
2. SOARES, P., **MIKOWSKI, A.**, LEPIENSKI, C. M., SANTOS, E., SOARES, G. A., FILHO, V. S., KUROMOTO, N. K. Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation. Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials, v. 84, p. 524 – 530, 2008.

D.2. TRABALHO COMPLETO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO

1. LEPIENSKI, C. M., **MIKOWSKI, A.**, AZEVEDO, E. C., SOARES, P., FOERSTER, C. E., KUROMOTO, N. K. Caracterização Mecânica de Filmes Finos e Superfícies Modificada em Nanoescala Usando Indentação Instrumentada In: 7º Congreso de Metalurgia y Materiales, 2007, San Nicolás. **7º Congreso de Metalurgia y Materiales**, 2007.

D.3. RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. BRAUN, S. E., **MIKOWSKI, A.**, SOARES, P., LEPIENSKI, C. M. Effect of Crystallization on the Mechanical Properties of a Li₂O.2SiO₂ Glass In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú - SE. **IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, 2007. v. 1. p. 125.

2. GABRIEL, S. B., **MIKOWSKI, A.**, SOARES, P., LEPIENSKI, C. M., KUROMOTO, N. K., NUNES, C. A., SOARES, G. A. Hardness and Elastic Modulus of Ti-10MoxNb ($0 \leq x \leq 30$) Alloys In: VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Natal - RN. **VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, 2007.
3. SOARES, P., BUCHNER, S., **MIKOWSKI, A.**, CROVACE, M. C., NEVES, E., RODRIGUES, A. C. M., LEPIENSKI, C. M. Mechanical and Electrical Properties of High Voltage Insulator Glasses In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú - SE. **IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, 2007. v. 1. p. 163.
4. BUCHNER, S., **MIKOWSKI, A.**, SOARES, P., BERRA, D. M., LEPIENSKI, C. M., FERREIRA, E. B., ZANOTTO, E. D. Mechanical and Tribological Properties of a Glass-Ceramic Compared to Granite and Technical Porcelain Tile In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú - SE. **IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, 2007. v. 1. p. 261.
5. **MIKOWSKI, A.**, SOARES, P., NEVES, E., SPILLER, A. L., LEPIENSKI, C. M. Mechanical Properties of a Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramic In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú - SE. **IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, 2007. v. 1. p. 262.
6. **MIKOWSKI, A.**, SOARES, P., BRAUN, S. E., BUCHNER, S., NEVES, E., LEPIENSKI, C. M. Statistical Analysis of Indentation Fracture Toughness of High Voltage Insulator Glass In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú - SE. **IV International Symposium on Non-**

Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007. v. 1. p. 190.

7. SOARES, P, **MIKOWSKI, A.**, LEPIENSKI, C. M. Time Dependent Effects on Glass Indentation In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú - SE. **IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, 2007. v. 1. p. 191.
8. SOARES, P., **MIKOWSKI, A.**, SZESZ, E. M., KUROMOTO, N. K., LEPIENSKI, C. M. Mechanical and Adhesion properties of a Titanium Dioxide Film for Biomedical Applications In: 17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. **17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006.
9. ARAUJO, S., MORA, N. D., **MIKOWSKI, A.**, SOARES, P., LEPIENSKI, C. M. Effect of Surface Crystallization on the Mechanical Properties of Glass Insulators In: III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2005, Maringá. **III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials** , 2005. v.1. p. 179.

D.4. RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. MARANGON, A. A. S., GARDOLINSKI, J. E. F. C., **MIKOWSKI, A.**, LEPIENSKI, C. M., WYPYCH, F. Compósitos Derivados de PVA Reforçados com Caulinita Funcionalizada In: XV Encontro de Química da Região Sul (XV SBQSul), 2007, Ponta Grossa - PR. **XV Encontro de Química da Região Sul (XV SBQSul) - Química e a interdisciplinaridade**. Ponta Grossa: UEPG, 2007. v.1. p. QI – 95.
2. BERTELLI, F., **MIKOWSKI, A.**, SOARES, P, LEPIENSKI, C. M., MICHÉL, M. D., PARIONA, M. M. Ensaio de Flexão de Materiais Frágeis: Experimento e Simulação Numérica In: VII Jornada Científica de Matemática e IV Semana Acadêmica de Matemática, 2007, Ponta Grossa - PR. **VII Jornada Científica de Matemática e IV Semana Acadêmica de Matemática**, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA E CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Reunião para promover a discussão sobre perspectivas de pesquisas conjuntas com aplicações no tema de lubrificação sólida**. Campinas: MCT e CNI, 2004. Disponível em 21/08/07 no site: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/19281.html>>.
- [2] INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Workshop sobre “Lubrificantes Sólidos e suas Aplicações”**. São José dos Campos: INPE, 2006. Disponível em 21/08/07 no site: <<http://www.las.inpe.br/~luses-at/>>.
- [3] ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; COSTA, D. M. R. Influência da mica nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, 2003, pp. 130-134.
- [4] DU, L.; QU, B.; MENG, Y.; ZHU, Q. Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly (propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation. **Composites Science and Technology**, v. 66, 2006, pp. 913-918.
- [5] ZHU, L.; WOOL, R. P. Nanoclay reinforced bio-based elastomers: Synthesis and characterization. **Polymer**, v. 47, 2006, pp. 8106-8115.
- [6] ALEXANDRE, M; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering R**, v. 28, 2000, pp. 1-63.
- [7] HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, 2006, pp. 1511-1575.
- [8] CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, 1998, pp. 300-310.
- [9] WYPYCH, F. Dissulfeto de Molibdênio , um material multifuncional e surpreendente. **Química Nova**, v. 25, 2002, pp. 83-88.
- [10] WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G., Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, 2005, pp. 532-543.
- [11] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Materials Research**, v. 7, 1992, pp. 1564-1583.
- [12] GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. dos **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A., 2000. Capítulo 1, p. 1-6.
- [13] SOUZA, S. A. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos**. 5ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1982. p. 59–164.

- [14] DOERNER, M. F.; NIX, W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. **Journal Materials Research**, v. 1, 1986, pp. 601-609.
- [15] BHUSHAN, B. Nanomechanical properties of solid surfaces and thin films. **Handbook of Micro/Nanotribology**. CRC Press LLC, 1999, p. 2-35.
- [16] PHARR, G. M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. **Materials Science and Engineering**, v. 253, 1998, pp. 151-159.
- [17] LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. M. Nanomechanical properties by nanoindentation. In: Hari Singh Nalwa. (Org.). **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. Stevenson Ranch, 2004, v. 7, p. 1-20.
- [18] MIKOWSKI, A.; SOARES, P. C.; WYPYCH, F.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; LEPIENSKI, C. M. Mechanical properties of kaolinite ‘macrocrystals’. **Philosophical Magazine A**, v. 87, 2007, pp. 4445-4459.
- [19] GUPTA, B. K.; JANTING, J.; JENSEN, U. M.; PEDERSEN, G. N.; SORENSEN, G. Ion-induced modification of graphite coatinings. **Applied Physics Letters**, v. 61, 1992, pp. 1177-1179.
- [20] FIELD, J. S.; SWAIN, M. V. The indentation characterization of the mechanical properties of various carbon materials: glassy carbon, coke and pyrolytic graphite. **Carbon**, v. 34, 1996, pp. 1357-1366.
- [21] KANARI, M.; TANAKA, K.; BARA, S.; ETO, M. Nanoindentation behavior of a two-dimensional carbon-carbon composite for nuclear applications. **Carbon**, v. 35, 1997, pp. 1429-1437.
- [22] RICHTER, A.; RIES, R.; SMITH, R.; HENKEL, M.; WOLF, B. Nanoindentation of diamond, graphite and fullerene films. **Diamond and Related Materials**, v. 9, 2000, pp. 170-184.
- [23] VEIGA, W. **Propriedades mecânicas de cristais lamelares determinadas pela técnica de nanoindentação**. Curitiba, 2001. 103 f. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná.
- [24] SAKAI, M.; NAKANO, Y. Instrumented pyramidal and spherical indentation of polycrystalline graphite. **Journal of Materials Research**, v. 19, 2004, pp. 228-235.
- [25] MURUGAIAH, A. **Nanoindentations in Kinking Nonlinear Elastic Solids**. Drexel, 2004. 169 f. Thesis (Doctor of Philosophy), University of Drexel.
- [26] BARSOUM, M. W.; MURUGAIAH, A.; KALIDINDI, S. R.; ZHEN, T.; GOGOTSI, Y. Kink bands, nonlinear elasticity and nanoindentation in graphite. **Carbon**, v. 42, 2004, pp. 1435-1445.
- [27] BARSOUM, M. W.; MURUGAIAH, A.; KALIDINDI, S. R.; ZHEN, T.; GOGOTSI, Y. Kinking nonlinear elastic solids, nanoindentations, and geology. **Physical Review Letters**, v. 92, 2004, pp. 1-4.
- [28] BHUSHAN, B.; KULKARNI, A. V.; BONIN, W.; WYROBEK, J. T. citado por: VEIGA, W. **Propriedades mecânicas de cristais lamelares determinadas pela técnica de nanoindentação**. Curitiba, 2001. 103 f. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná.
- [29] LEPIENSKI, C. M.; MERUVIA, M. S.; VEIGA, W.; WYPYCH, F. Mechanical properties of niobium disulfide and its hydrated sodium cation intercalation compound. **Journal Materials Research**. v. 15, 2000, pp. 2069-2072.

- [30] VEIGA, V.; LEPIENSKI, C. M. Nanomechanical properties of lead iodide (PbI₂) layered crystals. **Materials Science and Engineering**, v. A335, 2002, pp. 6-13.
- [31] MOSCA, D. W.; MATTOSO, N.; LEPIENSKI, C. M.; VEIGA, V.; MAZZARO, I.; ETGENS, V. H.; EDDRIEF, M. Mechanical properties of layered InSe and GaSe single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 91, 2002, pp. 140-144.
- [32] PRASAD, M.; KOPYCINSKA, M.; RABE, U.; ARNOLD, W. Measurement of Young's modulus of clay minerals using atomic force acoustic microscopy. **Geophysical Research Letters**, v. 29, 2002, pp. 131-134.
- [33] WHITNEY, D. L.; BROZ, M.; COOK, R. F. Hardness, toughness, and modulus of some common metamorphic minerals. **American Mineralogist**, v. 92, 2007, pp. 281-288.
- [34] ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE, A. R. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: uma introdução. **Cerâmica**, v. 247, 1991, pp. 7-16.
- [35] BROTZEN, F. R. Mechanical testing of thin films. **International Materials Reviews**, v. 39, 1994, pp. 24-44.
- [36] GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. dos **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A., 2000. Capítulo 4, p. 65–89.
- [37] TABOR, D. Mohs's hardness scale – a physical interpretation. **Procura Physical Society**, v. B67, 1954, pp. 249-257.
- [38] ULLNER, C.; BECKMANN, J.; MORRELL, R. Instrumented indentation test for advanced technical ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, 2002, pp. 1183-1189.
- [39] WEHRSTEDT, A.; ULLNER, C. Standardization of the instrumented indentation test. **Materials Testing**, v. 46, 2004, pp. 106-112.
- [40] FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. second edition. New York: Springer-Verlag, 2004, Chapter 10, p. 159-177.
- [41] SUNDARARAJAN, G.; ROY, M. Hardness testing. In: Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilshner B, Kramer EJ, Mahajan S, Veyssière P (eds) **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Elsevier Science Ltd., Oxford, 2001, pp. 3728-3736.
- [42] NATIONAL PHYSICAL LABORATORY. **Rockwell Brinell**. Teddington: The UK's National Measurement Laboratory, 2007. Disponível em 27/09/07 no site: <<http://www.npl.co.uk/force/guidance/hardness/brinell.html>>.
- [43] NATIONAL PHYSICAL LABORATORY. **Rockwell Hardness**. Teddington: The UK's National Measurement Laboratory, 2007. Disponível em 27/09/07 no site: <<http://www.npl.co.uk/force/guidance/hardness/rockwell.html>>.
- [44] KLANSKY, J. **Mechanical Testing**. Illinois: Buehler Ltd., 2007. Disponível em 27/09/07 no site: <http://media.wiley.com/product_data/excerpt/28/04712688/0471268828.pdf>.
- [45] ISI WEB OF KNOWLEDGE. **View Author Sets for Pharr GM**. The Thomson Corporation, 2007. Disponível em 27/09/07 no site: <<http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi?DestApp=WOS&Func=Frame>>.

- [46] FISCHER-CRIPPS, A. C. A review of analysis methods for sub-micron indentation testing. **Vacuum**, v. 58, 2000, pp. 569-585.
- [47] BAKER, S. P. Nanoindentation techniques. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Elsevier Science Ltd, 2001, p. 5908-5916.
- [48] MALZBENDER, J; DEN TOONDER, J. M. J.; BALKENENDE, A. R.; WITH, G. de. Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass. **Materials Science and Engineering**, v. R36, 2002, pp. 47-103.
- [49] RIESTER, L.; BLAU, P. J.; LARA-CURZIO, E.; BREDER, K. Nanoindentation with a Knoop indenter. **Thin Solid Films**, v. 377-378, 2000, pp. 635-639.
- [50] PHARR, G. M.; OLIVER, W. C. Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation. **MRS Bulletin**, v. 17, 1992, pp. 28-33.
- [51] SNEDDON, I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. **International Journal of Engineering Science**, v. 3, 1965, pp. 47-57.
- [52] MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de Metalurgia Mecânica**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1982. Capítulo 1, p. 1-57.
- [53] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. third edition. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [54] HERTZBERG, R. W. **Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials**. fourth edition. New York: John & Wiley & Sons, 1996.
- [55] ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications**. second edition. Texas: CRC Press LLC, 1995.
- [56] ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, 1981, pp. 533-538.
- [57] LAWN, B. R. **Fracture of Brittle Solids**. second edition. New York: Cambridge University Press, 1995. p. 249-306.
- [58] MÍCHEL, M. D.; MIKOWSKI, A; LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C. High temperature microhardness of soda-lime glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, 2004, pp. 131-138.
- [59] MICHÉL, M. D. **Efeito da Temperatura em Propriedades Mecânicas de Vidros e Fractografia de Trincas Geradas por Ponta Vickers**. Curitiba, 1998. 108 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná.
- [60] HARDING, D. S.; OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Cracking during nanoindentation and its use in the measurement of fracture toughness. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 356, 1995, pp. 663-668.
- [61] ARORA, A.; MARSHALL, D. B.; LAWN, B. R. Indentation deformation/fracture of normal and anomalous glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 31, 1979, pp. 415-428.
- [62] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1986.

- [63] LAI, W. M.; RUBIN, D.; KREMPL, E. **Introduction to Continuum Mechanics**. third edition. New York: Pergamon Press, 1993.
- [64] FISCHER-CRIPPS, A. C. **Introduction to Contact Mechanics**. first edition. New York: Springer-Verlag, 2000.
- [65] GRIFFITH, A. A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. **Philosophical Transactions A**, v. 221, 1920, pp. 163-198.
- [66] MIKOWSKI, A. **Estudo da Dinâmica da Zona Plástica ao Redor da Ponta da Trinca sob Diferentes Modos de Carregamento**. Curitiba, 2003. 122 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná.
- [67] SERBENA, F. C. **The Brittle-Ductile Transition of NiAl Single Crystals**. London, 1995. 133 f. Thesis (Doctor of Philosophy), University of Oxford.
- [68] COOK, R. F.; PHARR, G. M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, 1990, pp. 787-817.
- [69] HAGAN, J. T. Micromechanics of crack nucleation during indentations. **Journal of Materials Science**, v. 14, 1979, pp. 2975-2980.
- [70] LATHABAI, S.; RODEL, J.; DABBS, T.; LAWN, B. R. Fracture mechanics model for subthreshold indentation flaws: Part I Equilibrium fracture. **Journal of Materials Science**, v. 26, 1991, pp. 2157-2168.
- [71] JUNG, Y. G.; PAJARES, A.; BANERJEE, R.; LAWN, B. R. Strength of silicon, sapphire and glass in the subthreshold flaw region. **Acta Materialia**, v. 52, 2004, pp. 3459-3466.
- [72] LAWN, B. R.; EVANS, A. G. A model for crack initiation in elastic/plastic indentation fields. **Journal of Materials Science**, v. 12, 1977, pp. 2195-2199.
- [73] ISHIKAWA, H.; SHINKAI, N. Critical load for median crack initiation in Vickers indentation of glasses. **Communications of the American Ceramic Society**, v. C, 1982, pp. 124-127.
- [74] CHIANG, S. S.; MARSHALL, D. B.; EVANS, A. G. The response of solids to elastic/plastic indentation. II. Fracture initiation. **Journal of Applied Physics**, v. 53, 1982, pp. 312-317.
- [75] LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. Hardness, toughness, and brittleness: An indentation analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, 1979, pp. 347-350.
- [76] MARSHALL, D. B.; LAWN, B. R. **Indentation of Brittle Materials**, Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, ASTM STP 889. Editado por Blau, P. J.; Lawn, B. R. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1986, pp. 26-46.
- [77] MIGLIORE, A. R. **Modelos Matemáticos para Avaliação do Comportamento Termo-Mecânico de Materiais Frágeis**. São Carlos, 1992. 243 f. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- [78] SCHOLLHORN, R. **Progress in Intercalation Research**. Editado por Muller-Wartmuth, W.; Schollhorn, R. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994.

- [79] GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS, H. P.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, 2003, pp. 30-35.
- [80] GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**, v. 24, 2001, pp. 761-767.
- [81] LANDINGHAM, M. R. V. Review of instrumented indentation. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 108, 2003, pp. 249-265.
- [82] MTS SYSTEMS CORPORATION. **TestWorks® 4**. United States, 1995-2001. Programa desenvolvido para o controle e tratamento de dados gerados pelo Nanoindenter® XP. CD-ROM.
- [83] UNIVERSITY OF TEXAS HEALTH SCIENCE CENTER. **UTHSCSA ImageTool**. San Antonio – Texas, 2006. Programa desenvolvido para tratamento de imagens. Disponível em 27/09/07 na internet via FTP: <<ftp://maxrad6.uthscsa.edu>>.
- [84] MÍCHEL, M. D. **Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação em Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado**. Curitiba, 2005. 129 f. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná.
- [85] MIKOWSKI, A. **Estudo de Trincas Produzidas por Testes de Microdureza Vickers em Vidro**. Ponta Grossa, 2000. 41 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso), Curso de Graduação em Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- [86] SHIMADZU CORPORATION. **SPM-9500 Series and SFT-9800 Series**. Japão, 2000. Programa desenvolvido para tratamento de imagens de AFM e manual de instruções para o processamento de dados, p. 97-109.
- [87] JOHNSON, K. L. **Contact Mechanics**. New York: Cambridge University Press, 1985. p. 397-423.
- [88] BHUSHAN, B.; GUPTA, B. K. **Handbook of Tribology – Materials, Coatings, and Surface Treatments**. New York: McGraw-Hill, Inc., 1991. p. 5.1-5.6.
- [89] BRANDNER, E. D.; MUNIER, A.; ZHU, J.; AVERILL, B. A.; SHIVARAM, B. S. citado por: VEIGA, W. **Propriedades mecânicas de cristais lamelares determinadas pela técnica de nanoindentação**. Curitiba, 2001. 103 f. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná.
- [90] WYCKOFF, R. W. G. **Crystal Structures - Graphite**. Second edition. New York: Interscience Publishers, 1963. p. 83.
- [91] HANKS, W. W. citado por: FIELD, J. S.; SWAIN, M. V. The indentation characterization of the mechanical properties of various carbon materials: glassy carbon, coke and pyrolytic graphite. **Carbon**, v. 34, 1996, pp. 1357-1366.
- [92] FRANK, F. C.; STROH, A. N. citado por: MURUGAIAH, A. **Nanoindentations in Kinking Nonlinear Elastic Solids**. Drexel, 2004. 169 f. Thesis (Doctor of Philosophy), University of Drexel.
- [93] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, 2004, pp. 3-20.
- [94] SPI SUPPLIES. **Material safety data sheet SPI # 439HP-AB – High Ordered Pyrolytic Graphite**. West Chester: SPI Supplies Division Structure Probe, Inc., 2005. Disponível em 08/07/05 no site: <<http://www.2spi.com/catalog/msds/msds439hp.html>>.

- [95] FISCHER-CRIPPS, A. C. **Introduction to Contact Mechanics**. first edition. New York: Springer-Verlag, 2000, Chapter 10, p. 186-193.
- [96] BROEK, D. **Elementary Engineering Fracture Mechanics**. fourth edition. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1986. p. 99–122.
- [97] LAWN, B. R. Indentations of ceramics with spheres: a century after Hertz. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, 1998, pp. 1977-1994.
- [98] LAWN, B. R. An atomistic model of kinetic crack growth in brittle solids. **Journal of Materials Science**, v. 10, 1975, pp. 469-480.
- [99] TROMAS, C.; GIRARD, J. C.; WOIRGARD, J. Study by atomic force microscopy of elementary deformation mechanisms involved in low load indentations in MgO crystals. **Philosophical Magazine A**, v. 80, 2000, pp. 2325-2335.
- [100] LEIPNER, H. S.; LORENZ, D.; ZECKZER, A.; LEI, H.; GRAU, P. Nanoindentation pop-in effect in semiconductors. **Physica B**, v. 308-310, 2001, pp. 446-449.
- [101] BHAGAVAT, S.; KAO, I. Nanoindentation of lithium niobate: hardness anisotropy and pop-in phenomenon. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, 2005, pp. 327-331.
- [102] STUS, N. V.; DUB, S. N.; STRATIYCHUK, D. A.; LISNYAK, V. V. Pop-in effect at nanoindentation of lithium tetraborate (100) face. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 403, 2005, pp. 305-307.
- [103] BEI, H.; GEORGE, E. P.; HAY, J. L.; PHARR, G. M. Influence of indenter tip geometry on elastic deformation during nanoindentation. **Physical Review Letters**, v. 95, 2005, pp. 1-4.
- [104] NAVAMTHAVAN, R.; MOON, Y. T.; KIM, G. S.; LEE, T. G.; HAHN, J. H.; PARK, S. J. ‘Pop-in’ phenomenon during nanoindentation in epitaxial GaN thin films on c-plane sapphire substrates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, 2006, pp. 410-413.
- [105] JIAN, S. R.; FANG, T. H.; CHUU, D. S. Nanomechanical characterizations of InGaN thin films. **Applied Surface Science**, v. 252, 2006, pp. 3033-3042.
- [106] GAO, H.; WU, T.-W. A note on the elastic contact stiffness of a layered medium. **Journal of Materials Research**, v. 8, 1993, pp. 3229-3232.
- [107] FISCHER-CRIPPS, A. C. **Introduction to Contact Mechanics**. first edition. New York: Springer-Verlag, 2000, Chapter 7, p. 118.
- [108] LAWN, B. R. Physics of fracture. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, 1983, pp. 83-91.
- [109] LI, X.; BHUSHAN, B. Measurement of fracture toughness of ultra-thin amorphous carbon films. **Thin Solid Films**, v. 315, 1998, pp. 214-221.
- [110] MALZBENDER, J.; WITH, G. D.; TOONDER, J. M. J. D. Elastic modulus, indentation pressure and fracture toughness of hybrid coatings on glass. **Thin Solid Films**, v. 366, 2000, pp. 139-149.
- [111] LEPIENSKI, C. M.; MICHÉL, M. D.; ARAÚJO, P. J. G.; ACHETE, C. A. Indentation fracture of a-C:H thin films from chemical vapour deposition. **Philosophical Magazine A**, v. 86, 2006, pp. 5397-5416.

- [112] MÍCHEL, M. D.; MUHLEN, L. V.; ACHETE, C. A.; LEPIENSKI, C. M. Fracture toughness, hardness and elastic modulus of hydrogenated amorphous carbon films deposited by chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 496, 2006, pp. 481-488.
- [113] YU, W.; BLANCHARD, P. An elastic-plastic indentation model and its solutions. **Journal of Materials Research**, v. 11, 1999, pp. 2358-2367.
- [114] FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. second edition. New York: Springer-Verlag, 2004, Appendix 1.
- [115] SOUZA, S. A. S. **Ensaio Mecânicos dos Materiais Metálicos**. São Paulo: Edgar Blucher, 1974. p. 3-58.
- [116] DISS, P.; LAMON, J.; CARPENTIER, L.; LOUBET, J. L.; KAPSA, Ph. Sharp indentation behavior of carbon/carbon composites and varieties of carbon. **Carbon**, v. 40, 2002, pp. 2567-2579.
- [117] BLAKSLEE, O. L.; PROCTOR, D. G.; SELDIN, E. J.; SPENCE, G. B.; WENG, T. Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite. **Journal of Applied Physics**, v. 41, 1970, pp. 3373-3382.
- [118] ZHAO, Y.; SPAIN, I. L. X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa. **Physical Review B**, v. 40, 1989, pp. 993-997.
- [119] GE ADVANCED CERAMICS. **Pyrolytic Graphite: Typical Properties**. Copyright General Electric Company, 2003. Disponível em 21/03/07 no site: <<http://www.advceramics.com/geac/downloads/documents/85507.pdf>>.
- [120] KAUL, A. D.; GANGWAL, A.; WADHWA, S. S. Nanoscale measurements for computing Young's modulus with atomic force microscope, 1999. Disponível em 21/11/06 no site: <<http://www.ias.ac.in/currsci/jun25/articles17.htm>>.
- [121] BISH, D. L.; VON DREELE, R. B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 37, 1989, pp. 289-296.
- [122] SATO, H.; ONO, K.; JOHNSTON, C.; YAMAGISHI, A. First-principles studies on the elastic constants of a 1:1 layered kaolinite mineral. **American Mineralogist**, v. 90, 2005, pp. 1824-1826.
- [123] JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, 2005, pp. 1-11.
- [124] GAO, F. Clay/polymer composites: the story. **Materials Today**, v. 7, 2004, pp. 50-55.
- [125] H. FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 23, 2003, pp. 763-772.
- [126] WYPYCH, F. **Fundamentals and applications**, Clay Surfaces. Editado por F. Wypych, F.; Satyanarayana, K. G. Amsterdam: Elsevier Science/Academic Press, 2004, pp. 1-56.
- [127] INSTITUTO METAS-SISTEMA FIEMG. **Arranjos Produtivos de Base Mineral e Demanda Mineral Significativa no Brasil**. Brasília: Sistema de Informações Geográficas, 2001. Disponível em 07/07/07 no site: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0010/10222.pdf>.

- [128] WILSON, I. R.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. Caulins brasileiros: Alguns aspectos da geologia e da mineralogia. **Cerâmica**, v. 44, 1998. Disponível em 22/11/07 no site: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S036669131998000400003&lng=en&nrm=iso>.
- [129] JASMUND, K.; LAGALY, G. **Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften und Einsatz in Industrie und Umwelt**. Darmstadt: Steinkopf Verlag, 1993. 490p.
- [130] GOBI INTERNACIONAL. **New forecasts for the international kaolin industry**. London: Gobi International, 2006. Disponível em 12/04/06 no site: <<http://www.gobi.co.uk/press/KaolinPress2002.pdf>>.
- [131] ARAÚJO, J. C.; ASSIS, J. T.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C. Caracterização da microestrutural de caulinitas pela difração de raios-X. **Revista Matéria**, v. 11, 2006, pp. 361-371.
- [132] MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, 2000, pp. 207-221.
- [133] RAY, A.; CANTRILL, E. R.; STEVENS, M. G.; ALDRIDGE, L. Use of DTA to determine the effect of mineralizers on the cement – quartz hydrothermal reactions. Part 2. Clay addition. **Thermochimica Acta**, v. 250, 1995, pp. 189-195.
- [134] PIGA, L. Thermogravimetry of a kaolinite-alunite ore. **Thermochimica Acta**, v. 265, 1995, pp. 177-187.
- [135] MAZZONI, A. D.; AGLIETTI, E. F. Aluminium reduction and nitriding of aluminosilicates. **Thermochimica Acta**, v. 327, 1999, pp. 117-123.
- [136] CHAKRABORTY, A. K. DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region. **Thermochimica Acta**, v. 398, 2003, pp. 203-209.
- [137] CAMPOS, T. W.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. Mullite development from fibrous kaolin mineral. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, 1976, pp. 357-360.
- [138] MCCONVILLE, C. J.; LEE, W. E.; SHARP, J. H. Microstructural evolution infired kaolinite. **British Ceramic Transactions**, v. 97, 1998, pp. 162-168.
- [139] CHEN, C. Y.; LAN, G. S.; TUAN, W. H. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, 2000, pp. 2519-2525.
- [140] VISWABASKARAN, V.; GNANAM, F. D.; BALASUBRAMANIAN, M. Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures. **Ceramics International**, v. 29, 2003, pp. 561-571.
- [141] CHINELATTO, A. L.; SOUZA, D. P. F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I – Revisão da literatura. **Cerâmica**, v. 50, 2004, pp. 62-68.
- [142] MCCONVILLE, C. J.; LEE, W. E. Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, 2005, pp. 2267-2276.
- [143] SANTOS, H. S.; CAMPOS, T. W.; SANTOS, P. S.; KIYOHARA, P. K. Thermal phase sequences in gibbsite/kaolinite clay: electron microscopy studies. **Ceramics International**, v. 31, 2005, pp. 1077-1084.

- [144] CHAKRAVORTY, A. K.; GHOSH, D. K. Kaolinite-mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, 1991, pp. 1401-1406.
- [145] YAMUNA, A.; DEVANARAYANAN, S.; LALITHAMBIKA, M. Phase-pure mullite from kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, 2002, pp. 1409-14013.
- [146] PAETSCH, D.; FETKAMP, K.; SCHIMMEL, G. Ein ungewöhnlicher kaolinit. **Berichte der Deutscher Keramik Gesellschaft**, v. 40, 1963, pp. 386-391.
- [147] THIELEPAPE, W. **Kaolinit-Eilagerungsverbindungen**. Heidelberg, 1966. 273 f. Tese (Doutor em Ciências Naturais), Universidade Ruprecht-Karl.
- [148] ORTH, H. **Über Kaolinit-Eilagerungsverbindungen**. München, 1970. 103 f. Tese (Doutor em Ciências Naturais), Universidade Ludwig-Maximilians.
- [149] GUNDA, R.; BISWAS, S. K.; BHOWMICK, S.; JAYARAM, V. Mechanical properties of rough TiN coating deposited on steel by cathodic arc evaporation technique. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, 2005, pp. 1831-1837.
- [150] SOUZA, G. B.; FOERSTER, C. E.; SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M. Nanomechanical properties of rough surfaces. **Materials Research**, v. 9, 2006, pp. 159-163.
- [151] MENCİK, J.; SWAIN, M. V. Errors associated with depth-sensing microindentation tests. **Journal Materials Research**, v. 10, 1995, pp. 1491-1501.
- [152] BOBJI, M. S.; BISWAS, S. K. Hardness of a surface containing uniformly spaced pyramidal asperities. **Tribology Letters**, v. 7, 1999, pp. 51-56.
- [153] BOBJI, M. S.; SHIVAKUMAR, K.; ALEHOSSEIN, H.; VENKATESHWARLU, V.; BISWAS, S. K. Influence of surface roughness on the scatter in hardness measurements – a numerical study. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, v. 36, 1999, pp. 399-404.
- [154] BRISCOE, B. J.; SEBASTIAN, K. S.; ADAMS, M. J. The effect of indenter geometry on the elastic response to indentation. **Journal of Applied Physics**, v. 27, 1994, pp. 1156-1162.
- [155] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X. **Cerâmica**, v. 48, 2002, pp. 34-37.
- [156] GARDOLINSKI, J. E.; ZAMORA, P. P.; WYPYCH, F. Preparation and characterization of a kaolinite-1-methyl-2-pyrrolidone intercalation compound. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 211, 1999, pp. 137-141.
- [157] GARDOLINSKI, J. E.; RAMOS, L. P.; SOUZA, G. P.; WYPYCH, F. Intercalation of benzamide into kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 221, 2000, pp. 284-290.
- [158] GARDOLINSKI, J. E.; CARRERA, L. C. M.; CANTÃO, M. P.; WYPYCH, F. Layered polymer-kaolinite nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 35, 2000, pp. 3113-3119.
- [159] SOUZA, G. P.; SANCHEZ, R.; HOLANDA, J. N. F. Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic materials. **Cerâmica**, v. 48, 2002, pp. 102-107.

- [160] RUSSEL, J. D.; FRASER, A. R. **Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**, Clay Mineralogy. Editado por M. J. Wilson. London: Chapman and Hall, 1994, pp. 18-21.
- [161] FROST, R. L.; VASSALO, A. M. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. **Clays and Clay Minerals**, v. 44, 1996, pp. 635-651.
- [162] GOMES, C. F. citado por: GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**, v. 24, 2001, pp. 761-767.
- [163] VOLL, D.; ANGERER, P.; BERAN, A.; SCHNEIDER, H. A new assignment of IR vibrational modes in mullite. **Vibrational Spectroscopy**, v. 30, 2002, pp. 237-243.
- [164] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física 2: Gravitação, Ondas e Termodinâmica**. 4ª edição. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996, pp. 1-14.
- [165] BALZAR, D.; LEDBETTER, H. Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite. **American Mineralogist**, v. 78, 1993, pp. 1192-1196.
- [166] REZAIE, H. R.; RAINFORTH, W. M.; LEE, W. E. Fabrication and mechanical properties of SiC platelet reinforced mullite matrix composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, 1999, pp. 1777-1787.
- [167] LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. citado por: REZAIE, H. R.; RAINFORTH, W. M.; LEE, W. E. Fabrication and mechanical properties of SiC platelet reinforced mullite matrix composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, 1999, pp. 1777-1787.
- [168] SCHNEIDER, H.; OKADA, H. K.; PASK, J. A. citado por: TOMSIA, A. P.; SAIZ, E.; ISHIBASHI, H.; DIAZ, M.; REQUENA, J.; MOYA, J. S. Powder processing of mullite/Mo functionally graded materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, 1998, pp. 1365-1371.
- [169] ANYA, C. C.; HENDRY, A. citado por: SHEPPARD, C. M.; MACKENZIE, K. J. D.; RYAN, M. J. The physical properties of sintered X-phase sialon prepared by silicothermal reaction bonding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, 1998, pp. 185-191.
- [170] SCHNEIDER, H.; OKADA, H. K.; PASK, J. A. citado por: EBADZADEH, T.; LEE, W. E. Processing-microstructure –property relations in mullite-cordierite composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, 1998, pp. 837-848.
- [171] MINDRUM PRECISION, INC. citado por: KHOR, K. A.; YU, L. G.; LI, Y.; DONG, Z. L.; MUNIR, Z. A. Spark plasma reaction sintering of ZrO₂-mullite composites from plasma spheroidized zircon/alumina powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 339, 2003, pp. 286-296.
- [172] BAUCCIO, M. citado por: SHEPPARD, C. M.; MACKENZIE, K. J. D.; RYAN, M. J. The physical properties of sintered X-phase sialon prepared by silicothermal reaction bonding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, 1998, pp. 185-191.
- [173] GERBERICH, W. W. **Reliability Issues - Significance of Mechanical Behavior in Small Volumes to Design of Reliability Nanomaterials and Nanoscale Devices:** Measurements Road Maps-Nanoindentation (slide 48). Boulder: Workshop on

Reliability Issues in Nanomaterials, 2004. Disponível em 23/11/07 no site: <http://www.boulder.nist.gov/div853/RIN/Plenaries/Gerberich_UMinnesota.pdf>.

[174] SOARES, P., MIKOWSKI, A., LEPIENSKI, C. M., SANTOS, E., SOARES, G. A., FILHO, V. S., KUROMOTO, N. K. Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation. **Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials**, v. 84, 2008, pp. 524-530.

[175] MEMS AND NANOTECHNOLOGY CLEARINGHOUSE. **Material: Titanium Oxide (TiO₂), bulk**. Disponível em 09/10/06 no site: <http://www.memsnet.org/material/titaniumoxide/tio2_bulk>

[176] MASCHIO, R. D.; MADDALENA, A.; CALLIARI, I. Radial crack initiation in glass by Vickers indentation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 11, 1984, pp. 443-451.

[177] MIKOWSKI, A. **Limiar de Nucleação das Trincas em Materiais Frágeis**. Ponta Grossa, 1999. 20 f. Relatório Final (Iniciação Científica), Curso de Graduação em Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa.

[178] MIKOWSKI, A. **Estudo de Trincas Produzidas por Testes de Microdureza Vickers em Vidro**. Ponta Grossa, 2000. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), Curso de Graduação em Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa.

[179] WEIBULL, W. A statistical distribution function of wide applicability. **Journal of Applied Mechanics**, v. 18, 1951, pp. 293-297.

[180] GONG, J.; CHEN, Y.; LI, C. Statistical analysis of fracture toughness of soda-lime glass determined by indentation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 279, 2001, pp. 219-223.

[181] WANG, J.; GONG, J.; GUAN, Z. Variation in the indentation toughness of silicon nitride. **Materials Letters**, v. 57, 2002, pp. 643-646.

[182] LIMA, R. S.; KUCUK, A.; BERNDT, C. C. Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia. **Materials Science and Engineering**, v. A327, 2002, pp. 224-232.

[183] MICHALSKE, T. A.; FREIMAN, S. W. A molecular interpretation of stress corrosion in silica. **Nature**, v. 295, 1982, pp. 511-512.

[184] BERGMAN, B. On the estimation of the Weibull modulus. **Journal of Materials Science Letters**, v. 3, 1984, pp. 689-692.

[185] SULLIVAN, J. D.; LAUZON, P. H. Experimental probability estimators for Weibull plots. **Journal of Materials Science Letters**, v. 5, 1986, pp. 1245-1247.

[186] LAWN, B. R.; DABBS, T. P.; FAIRBANKS, C. J. kinetics of shear-activated indentation crack initiation in soda-lime glass. **Journal of Materials Science**, v. 18, 1983, pp. 2785-2797.

[187] LATHABAI, S.; RODEL, J.; DABBS, T.; LAWN, B. R. Fracture mechanics model for subthreshold indentation flaws: Part II Non-equilibrium fracture. **Journal of Materials Science**, v. 26, 1991, pp. 2313-2321.

[188] MIKOWSKI, A.; SERBENA, F. C.; FOERSTER, C. E.; LEPIENSKI, C. M. Statistical analysis of threshold load for radial crack nucleation by Vickers indentation in commercial soda-lime silica glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, 2006, pp. 3544-3549.

- [189] GONG, J.; SI, W.; GUAN, Z. Effect of load-dependence of hardness on indentation toughness determination for soda-lime glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 282, 2001, pp. 325-328.
- [190] YANG, H.; DOWNS, R. T.; FINGER, L. W.; HAZEN, R. M.; PREWITT, C. T. Compressibility and crystal structure of kyanite, Al_2SiO_5 , at high pressure. **American Mineralogist**, v. 81, 1997, pp. 467-474.
- [191] HATMAN, J. S.; SHERRIFF, B. L. ^{29}Si MAS NMR of the aluminosilicate mineral kyanite: residual dipolar coupling to ^{27}Al and nonexponential spin-lattice relaxation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, 1991, pp. 7575-7579.
- [192] KARAUS, M.; MOORE, R. Structure, properties and behavior of kyanite: use in refractory monolithics. **Refractories Applications and News**, v. 8, 2003, pp. 11-36.
- [193] SAINZ, M. A.; SERRANO, F. J.; BASTIDA, J.; CABALLERO, A. Microstructural evolution and growth of crystallite size of mullite during thermal transformation of kyanite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, 1997, pp. 1277-284.
- [194] SANTILLÁN, J. A.; ALVAREZ, R. C.; RAMÍREZ, H. B. Mechanical activation of the decomposition and sintering of kyanite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, 2002, pp. 2425-2431.
- [195] WINTER, J. K.; GHOSE, S. Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs. **American Mineralogist**, v. 64, 1979, pp. 573-586.
- [196] KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. Jr. **Manual of Mineralogy**. 21st edition. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. 682.
- [197] CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE. **Mercury Crystal Structure Visualisation Program**. Cambridge, UK. Programa desenvolvido para visualização de estruturas cristalinas. Disponível em 27/09/07 na internet: <<http://www.ccdc.cam.ac.uk/prods>>.
- [198] WINCHELL, H. The Knoop microhardness tester as a mineralogical tool. **American Mineralogist**, v. 30, 1945, pp. 583-595.
- [199] WHITNEY, D. L.; BROZ, M.; COOK, R. F. Hardness, toughness, and modulus of some common metamorphic minerals. **American Mineralogist**, v. 92, 2007, pp. 281-288.
- [200] YANG, H.; HAZEN, R. M.; DOWNS, R. T.; FINGER, L. W.; PREWITT, C. T. Compressibility and crystal structure of sillimanite, Al_2SiO_5 , at high pressure. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 25, 1997, pp. 39-47.
- [201] COMODI, P.; ZANAZZI, P. F.; POLI, S.; SCHMIDT, M. W. High-pressure behavior of kyanite: Compressibility and structure deformations. **American Mineralogist**, v. 82, 1997, pp. 452-459.
- [202] WINKLER, B.; HYTHA, M.; WARREN, C. M.; MILMAN, V.; GALE, J. D.; SCHREUER, J. Calculation of the elastic constants of the Al_2SiO_5 polymorphs andalusite, sillimanite and kyanite. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 216, 2001, pp. 67-70.
- [203] WEST, G. An observation on Mohs scale of hardness. **Quarterly Journal of Engineering Geology**, v. 19, 1986, pp. 203-205.

- [204] HANGEN, U. D. A comparison of nano-hardness and scratch-resistance on Mohs minerals. **Zeitschrift Fur Metallkunde**, v. 92, 2001, pp. 1074-1077.
- [205] BROZ, M. E.; COOK, R. F.; WHITNEY, D. L. Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals. **American Mineralogist**, v. 91, 2006, pp. 135-142.
- [206] LI, K.; SHAPIRO, Y.; LI, J. C. M. Scratch test of soda-lime glass. **Acta Materialia**, v. 46, 1998, pp. 5569-5578.
- [207] HOUÉROU, V.L.; SANGLEBOEUF, J. C.; DÉRIANO, S.; ROUXEL, T.; DUISIT, G. Surface damage of soda-lime glasses: indentation scratch behavior. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, 2003, pp. 54-63.
- [208] MARTINS, G. A. **Estatística Geral e Aplicada**. São Paulo: Editora Atlas S.A., 2000, p. 58.
- [209] SOERENSEN, M. **Seismic reflectivity of the Lower Crust Investigating the Role of Anisotropy**. Copenhagen, 1996. --- f. Thesis (M.Sc. of Institute of General Geology), University of Copenhagen.
- [210] MALZBENDER, J.; WITH, G. D. The use of the indentation loading curve to detect fracture of coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, pp. 72-76.
- [211] BIINO, G. G.; GRONING, P. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) used as a structural and chemical surface probe on aluminosilicate minerals. **European Journal of Mineralogy**, v. 10, 1998, pp. 432-437.
- [212] BURT, J. B.; ROSS, N. L.; ANGEL, R. J.; KOCH, M. Equations of state and structures of andalusite to 9.8 GPa and sillimanite to 8.5 GPa. **American Mineralogist**, v. 91, 2006, pp. 319-326.
- [213] MOAVENI, S. **Finite Element Analysis: Theory and Application with Ansys**. first edition. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.
- [214] LUERSEN, M. A. **Introdução ao Método dos Elementos Finitos**. Curitiba, 2000. 67 f. Apostila, Departamento Acadêmico de Mecânica, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.
- [215] ANSYS, Inc.; ANSYS 10.0; **License ANSYS University Intermediate – Universidade Federal do Paraná**; United States, 2005.
- [216] CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v. 42, 2001, pp. 1083-1094.
- [217] MAITI, P.; BATT, C. A.; GIANNELIS, E. P. New Biodegradable Polyhydroxybutyrate/Layered Silicate Nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 8, 2007, pp. 3393 -3400.
- [218] CHEN, B.; EVANS, J. R. B. Elastic moduli of clay platelets. **Scripta Materialia**, v. 54, 2006, pp. 1581-1585.
- [219] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, 2003, pp. 1539-1641.
- [220] OSMAN, M. A.; ATALLAH, A.; MULLER, M.; SUTER, U. W. Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by mica flakes. **Polymer**, v. 42, 2001, pp. 6545-6556.

- [221] PODSIADLO, P.; KAUSHIK, A. K.; ARRUDA, E. M.; WAAS, A. M.; SHIM, B. S.; XU, J.; NANDIVADA, H.; PUMPLIN, B. G.; LAHANN, J.; RAMAMOORTHY, A.; KOTOV, N. A. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites. **Science**, v. 318, 2007, pp. 80-83.
- [222] MARANGON, A. A. S.; GARDOLINSKI, J. E. F.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI, C. M.; WYPYCH, F. Compósitos derivados de PVA reforçados com caulinita funcionalizada. In: XV Encontro de Química da região Sul (XV SBQ Sul), 2007, Ponta Grossa. **Anais do XV Encontro de Química da região Sul (XV SBQ Sul)**, 2007. p. 1-3.
- [223] VELASCO-SANTOS, C.; MARTINEZ-HERNÁNDEZ, A. L.; FISCHER, F.; RUOFF, R.; CASTAÑO, V. M. Dynamical –mechanical and thermal analysis of carbon nanotube-methyl-ethyl methacrylate nanocomposites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, 2003, pp. 1423-1428.
- [224]. FURTADO, C. R. G. citado por: ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; COSTA, D. M. R. Influência da mica nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, 2003, pp. 130-134.
- [225] McNEIL, L. E.; GRIMSDITCH, M. Elastic moduli of muscovite mica. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 5, 1993, pp. 1681-1690.
- [226] FILHO, A. A. **Elementos Finitos - A Base da Tecnologia CAE**. 2^a ed. São Paulo: Editora Érica, 2000.
- [227] AZEVEDO, A. F. M. **Método dos Elementos Finitos**. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2003.
- [228] DAVIES, A. J. **The Finite Element Method – A First Approach**. London: Clarendon Press, 1980.
- [229] HUGHES, T. J. R. **The Finite Element Method – Linear Static and Dynamic Finite Element Analysis**. New Jersey: Prentice-Hall, 1987.
- [230] ANSYS, Inc.; ANSYS 11.0; **License ANSYS Multiphysics – Universidade Estadual de Ponta Grossa**; United States, 2006.
- [231] TIMOSHENKO, S. P. **Resistência dos Materiais – Volume I**. Rio de Janeiro: Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1983. Capítulo V, p. 167.
- [232] GERE, J. M. **Mecânica dos Materiais**. five edition. São Paulo: Thomson, 2003. Apêndice G, p. 661.
- [233] BOLSHAKOV, A.; PHARR, G. M. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. **Journal Materials Research**, v. 13, 1998, pp. 1049-1058.
- [234] KNAPP, J. A.; FOLLSTAEDT, D. M.; MYERS, S. M.; BARBOUR, J. C.; FRIEDMANN, T. A. Finite-element modeling of nanoindentation. **Journal of Applied Physics**, v. 85, 1999, pp. 1460-1474.
- [235] GAN, Z.; ZHANG, Y.; YU, G.; TAN, C. M.; LAU, S. P.; TAY, B. K. Intrinsic mechanical properties of diamond-like carbon thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc. **Journal of Applied Physics**, v. 95, 2004, pp. 3509-3515.
- [236] SMITH, W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 3^a ed. Lisboa: McGraw-Hill, 2003. Capítulo 13, p. 781–785.

- [237] MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de Metalurgia Mecânica**. 1^a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1982. Capítulo 2, p. 60.
- [238] GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. dos **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A., 2000. Capítulo 2, p. 20.